

# UV-vis-Spektroskopie in der homogenen Katalyse

-

## Komplexchemische Untersuchungen an Rhodium-Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Christian Fischer

geboren am 07. März 1980 in Wismar

Rostock, April 2010

*[URN: urn:nbn:de:gbv:28-diss2010-0141-9]*

Die vorliegende Dissertation wurde vom 01. Oktober 2006 bis zum 29. April 2010 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von PD Dr. Detlef Heller erstellt.

GUTACHTER:

PD Dr. Detlef Heller, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Prof Dr. Wolfram Seidel, Universität Rostock, Institut für Chemie

Die vorliegende Arbeit wurde am 28. Juli 2010 verteidigt.

*Für Lina*



Faulheit und Feigheit sind die Ursachen, warum ein so großer Teil der Menschen, nachdem sie die Natur längst von fremder Leitung freigesprochen, dennoch gerne zeitlebens unmündig bleiben; und warum es anderen so leicht wird, sich zu deren Vormündern aufzuwerfen. Es ist so bequem, unmündig zu sein.

Immanuel Kant, 1724-1804



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von PD Dr. Detlef Heller als Haupt- und Prof. Dr. Uwe Rosenthal als Teilbetreuer vom Oktober 2006 bis April 2010 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

Meinem geschätzten Doktorvater PD Dr. Detlef Heller danke ich nicht nur für das überlassene Thema und die vielen damit zusammenhängenden wertvollen Diskussionen, sondern auch für die freundschaftliche Atmosphäre in der ich mich sehr wohl gefühlt habe.

Auch meinem zweiten Betreuer, Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ohne seine tatkräftige Unterstützung und hilfreichen Diskussionen wäre die Arbeit in vorliegender Form nicht möglich gewesen. Der Arbeitsgruppe Rosenthal insbesondere aber Dr. Torsten Beweries danke ich für die professionelle und anspruchsvolle Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Metallazyklopentane.

Großer Dank gebührt auch Herrn PD Dr. Richard Thede. Diese Arbeit zur Kinetik enthält sehr viele Anregungen und Ergebnisse fruchtbarer Diskussionen mit ihm, wofür ich ebenfalls sehr dankbar bin.

Prof. Dr. Klaus Neymeyr und Dipl.-Math. Mathias Sawall danke ich für die Einführung in die Arbeit mit dem Programm „PCD“.

Sämtliche Kristalle in dieser Arbeit wurden von Dr. Hans-Joachim Drexler vermessen. Vor allem wegen der oftmals kaum sichtbaren Kriställchen war diese Arbeit bestimmt nicht immer sehr leicht. Dafür vielen Dank.

Liebe Carmen, auch Dir möchte ich meinen großen Dank aussprechen. Danke für Deine gewissenhafte Arbeit, mit der Du mir vor allem zum Ende sehr viel Stress genommen hast.

B. Sc. Martin Guse danke ich nicht nur für seine Freundschaft sondern insbesondere auch dafür, dass er mir bei den ersten wackeligen Schritten für die Arbeit mit MATLAB<sup>®</sup> zur Seite stand.

Ich habe das Glück gehabt, in einer tollen Arbeitsgruppe aufgenommen zu werden. Nicht zuletzt zeigte sich das im sehr starken Zusammenhalt, auch bei diversen Festivitäten. Da dieser glückliche Umstand mir so manches Mal sehr geholfen hat, dürfen Conny, Angelika, Antje, Christina, Anja, Stefan und Thomas auf keinen Fall in dieser

Danksagung fehlen. Vielen Dank Euch allen.

Da selbst eine durch UV-vis-Spektroskopie geprägte Arbeit nicht ohne NMR-Spektroskopie auskommt, sei an dieser Stelle ausdrücklich auch PD Dr. Wolfgang Baumann und Dipl.-Ing. Andreas Koch insbesondere für die Sondermessungen gedankt.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Dissertationsprojekts im Rahmen des Graduiertenkolleg 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Der letzte und größte Dank gebührt denjenigen, welche mir die Liebsten und Wichtigsten im Leben sind und damit leider am stärksten von der Abfassung meiner Doktorarbeit betroffen waren. So sie mich nicht endgültig aufgegeben haben, möchte ich laut *Entschuldigung* & gleichzeitig *Danke* für so viel Verständnis und Zuspruch ausrufen.







## Kurzfassung

Es wurden kinetische Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen (Rhodium, Hafnium, Zirkonium) mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie durchgeführt. Im Mittelpunkt stand dabei neben der Bestimmung von Vorhydrierzeiten für die Diolefinhydrierung von Rhodiumkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{COD})][\text{BF}_4]$  ( $\text{PP}^*$  = chirales Bisphosphan) im Wesentlichen die Ermittlung von Stabilitätskonstanten für Aromatenkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Aromat})][\text{BF}_4]$ . Dabei wurde die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen und Solvenskomplexen  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2][\text{BF}_4]$  in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur umfassend untersucht. Desweiteren wurden systematische komplexchemische Untersuchungen an hydridverbrückten Rhodiumdreikernkomplexen durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt werden konnten.

## Abstract

Kinetic investigations were carried out for transition metal complexes of rhodium, hafnium, and zirconium using UV-vis spectroscopy. Central aspects were the determination of pre-hydrogenation times for diolefin hydrogenations of rhodium diolefin complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{COD})][\text{BF}_4]$  ( $\text{PP}^*$  = chiral diphosphane), and the determination of stability constants of arene complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-arene})][\text{BF}_4]$ . Here, equilibration between arene complexes and solvate complexes  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{solvent})_2][\text{BF}_4]$  was extensively investigated as a function of time and temperature. Furthermore, unprecedented hydride bridged trinuclear rhodium complexes were investigated.



# Inhaltsverzeichnis

<b>In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden</b>	<b>xi</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Bedeutung der Kinetik und komplexchemischer Untersuchungen in der homogenen Katalyse . . . . .	1
1.2. Spektroskopie in der homogenen Katalyse . . . . .	3
1.2.1. UV-vis-Spektroskopie . . . . .	5
1.2.2. Reinkomponentenanalyse am Beispiel der UV-vis-Spektroskopie . . . . .	6
1.3. Zielstellung . . . . .	7
<b>2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe</b>	<b>9</b>
2.1. Einführung und Grundlagen . . . . .	9
2.2. UV-vis-Spektroskopie für die Bestimmung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten . . . . .	12
2.2.1. Die COD-Komplexe der Liganden DPPE und DIPAMP als Beispiele für langsame Diolefinhydrierungen . . . . .	18
2.2.2. Der COD-Komplex des Tangphos-Liganden als Beispiel für schnellere Diolefinhydrierungen . . . . .	21
2.3. Auswertung mit Hilfe der Reinkomponentenanalyse . . . . .	26
2.4. Zusammenfassung . . . . .	27
<b>3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe</b>	<b>29</b>
3.1. Einführung . . . . .	29
3.2. Darstellung und Charakterisierung von Rhodiumaromatenkomplexen . . . . .	32
3.2.1. Benzolkomplexe . . . . .	32
3.2.2. Toluolkomplexe . . . . .	34
3.2.3. Weitere Aromatenkomplexe . . . . .	35
3.2.4. Charakterisierung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie . . . . .	39
3.3. Bestimmung von Stabilitätskonstanten durch UV-vis-spektroskopische Titration . . . . .	40
3.3.1. Methodenentwicklung . . . . .	40
3.3.2. Bestimmung von Stabilitätskonstanten von $\eta^6$ -Aromatenkomplexen . . . . .	41
3.4. Quantifizierung der Hin- und Rückreaktion zwischen Solvens- und Aromatenkomplex . . . . .	46
3.4.1. Aromatenkomplex als Ausgangsspezies . . . . .	47
3.4.2. Solvenskomplex als Ausgangsspezies . . . . .	50

3.5. Zusammenfassung . . . . .	62
<b>4. Kinetische Untersuchungen zur Bildung von Metallazyklopentanen des Hafnium und Zirkonium mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie</b>	<b>63</b>
4.1. Einführung . . . . .	63
4.2. Reaktion von <i>rac</i> -(ebthi)Zr( $\eta^2$ -Me <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) mit Ethylen . . . . .	63
4.3. Reaktion von <i>rac</i> -(ebthi)Hf( $\eta^2$ -Me <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) mit Ethylen . . . . .	67
4.4. Anwendung der Reinkomponentenanalyse . . . . .	71
4.5. Zusammenfassung . . . . .	72
<b>5. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe des Rhodiums</b>	<b>73</b>
5.1. Einführung . . . . .	73
5.2. {[Rh(Tangphos)H] <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -H) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -H)}[BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - Darstellung und Charakterisierung . . . . .	75
5.3. {[Rh(Me-DuPhos)H] <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -H) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -H)}[BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - Darstellung und Charakterisierung . . . . .	81
5.4. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe in der asymmetrischen Hydrierung	85
5.5. Zusammenfassung - Bedeutung der Ergebnisse . . . . .	87
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>90</b>
<b>A. Mathematische Herleitungen</b>	<b>92</b>
A.1. Randbedingungen für die Reduzierung einer Folgereaktion auf eine Reaktion 1. Ordnung . . . . .	92
A.2. Kinetische Auswertung einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung direkt aus der Absorption . . . . .	95
A.3. Berechnung der Konzentration von Rhodiumkomplexen in koordinierenden Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Substrat und Aromat . . . . .	97
A.4. Auswertung spektroskopischer Absorptionsdaten der reversiblen Bildung von C aus A und B . . . . .	98
A.4.1. Voraussetzungen . . . . .	98
A.4.2. Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen aus UV-vis-spektroskopischen Daten durch eine lineare Regression unter Verwendung des Absorptionsendwertes $E_{\lambda,\infty}$ im Gleichgewicht . . . . .	99
A.4.3. Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen aus UV-vis-spektroskopischen Daten durch eine multiple lineare Regression ohne zusätzliche Bestimmung von Absorptionsanfangs- $E_{\lambda,\infty}$ und Absorptionsendwerten $E_{\lambda,0}$ . . . . .	102
A.5. Eyring-Gleichung für Pseudogeschwindigkeitskonstanten . . . . .	104
<b>B. Ergänzende Abbildungen</b>	<b>106</b>
<b>C. Experimenteller Teil</b>	<b>118</b>
C.1. Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	118
C.2. Analysenmethoden . . . . .	118
C.2.1. UV-vis-Spektroskopie . . . . .	118
C.2.2. NMR-Spektroskopie . . . . .	118

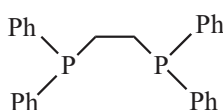
C.2.3. Röntgenkristallstrukturanalyse . . . . .	119
C.3. Charakterisierung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie . . . . .	119
C.4. Kristallographische Daten . . . . .	122
<b>D. Eigenständig verfasste Matlab®-Programme</b>	<b>128</b>
D.1. Auswertung von Titrationsspektren durch Linearisierungen nach Benesi-Hildebrand, Scatchard sowie Scott . . . . .	128
D.2. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k'_{-1}$ der reversiblen Bildung von C aus A und B nach Gleichung 3.10 . . . . .	134
D.2.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den ermittelten Koeffizienten . . . . .	136
D.2.2. Numerische Lösung des Integrals nach Gleichung 3.8 . . . . .	137
D.2.3. Numerische Lösung des Differentialgleichungssystems . . . . .	137
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>



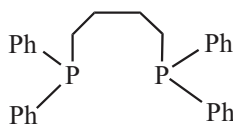


# In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden

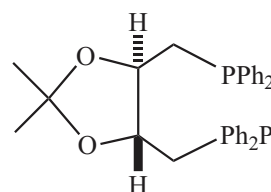
In der Arbeit wurden folgende Liganden verwendet<sup>i</sup>: DPPE,<sup>1</sup> DPPB,<sup>2</sup> DIOP,<sup>3,4</sup> DIPAMP,<sup>5,6</sup> BINAP,<sup>7,8</sup> DuPhos,<sup>9–11</sup> Ferrotane,<sup>12,13</sup> Tangphos<sup>14–16</sup> sowie die Butiphan-Liganden.<sup>17</sup>



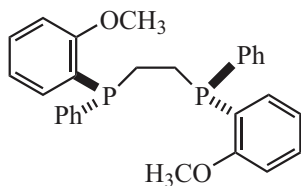
**DPPE**  
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan  
1959 Issleib



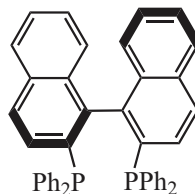
**DPPB**  
1,4-Bis(diphenylphosphino)butan  
1961 Gough/Trippet



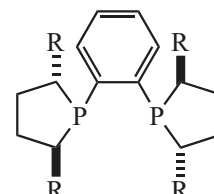
**(R,R)-DIOP**  
(4*R*,5*R*)-(-)-4,5-Bis  
(diphenylphosphino-methyl)-  
2,2-dimethyl-1,3-dioxolan  
1971 Kagan



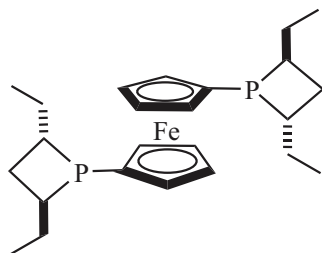
**(S,S)-DIPAMP**  
(*S,S*)-(+)-1,2-Bis(*o*-methoxy-phenyl-  
phenylphosphino)ethan  
1975, Knowles



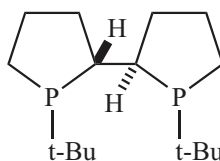
**(S)-BINAP**  
(*S*)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-  
1,1'-binaphtyl  
1981, Noyori



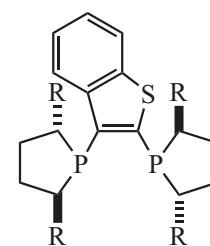
**(S,S)-DuPhos**  
(+)-1,2-Bis((2*S*,5*S*)-2,5-  
dialkylphospholano)benzol  
(*R* = Me, Et)  
1991, Burk



**(S,S)-Ferrotane**  
(-)-1,1'-Bis((2*S*,4*S*)-  
2,4-diethylphosphotano)  
ferrocen  
1999, Genet / Burk



**(S,S,R,R)-Tangphos**  
(1*S*,1'*S*,2*R*,2'*R*)-(+)-  
1,1'-Di-<sup>t</sup>butyl-[2,2']-diphospholan  
2002, Zhang



**(S,S)-Butiphan**  
(*S,S*)-2,3-bis(2,5-dialkyl-  
phospholan-1-yl)-  
benzo[*b*]-thiophen  
(*R* = Me, Et)  
Salzer, 2006

<sup>i</sup>Der Einfachheit halber wird die Chiralität jedes Liganden in der gesamten Arbeit nur an den dafür relevanten Stellen genannt.



# Abkürzungsverzeichnis

$\Delta G^\#$	freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta H^\#$	Aktivierungsenthalpie
$\Delta S^\#$	Aktivierungsentropie
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta_R G^\ominus$	freie Standardreaktionsenthalpie
$\epsilon$	molarer Absorptionskoeffizient
$\infty, \text{inf}$	unendlich ( <i>infinity</i> )
$\lambda$	Wellenlänge
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
$i$	iso
$t$	tertiär
[A]	Konzentrationsangabe
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
<i>E</i>	Absorption
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>l</i>	Schichtdicke
AMe	( <i>Z</i> )- <i>N</i> -Acetylaminosäuremethylester
BisP*	1,2-Bis( <i>t</i> butylmethylphosphino)ethan
COD	( <i>Z,Z</i> )-1,5-Cyclooctadien
D <sup><i>i</i></sup> PPF	1,1'-Bis(di <sup><i>i</i></sup> propylphosphino)ferrocen
DPPB	Bis(diphenylphosphino)butan
ebthi	1,2-Ethylen-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydroindenyl)
IR	Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums, ca. 750 nm bis 1 mm
ItMe <sub>2</sub>	Itaconsäuredimethylester
$K_i$	Stabilitätskonstante
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante
$K'_i$	Pseudostabilitätskonstante
$k'_i$	Pseudogeschwindigkeitskonstante
Lsm.	Lösungsmittel
NBD	2,5-Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]heptadien)
OTf	Trifluormethansulfonat
T	Temperatur
t	Zeit
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums, ca. 100 bis 380 nm
vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums, ca. 380 bis 750 nm ( <i>visible</i> )



# 1. Einleitung

## 1.1. Bedeutung der Kinetik und komplexchemischer Untersuchungen in der homogenen Katalyse

Kinetische Untersuchungen liefern quantitative Zusammenhänge bezüglich des Konzentrations-Zeit-Verlaufes der an einer chemischen Reaktion beteiligten Reaktanden. Dabei sind die zu ermittelnden Geschwindigkeitskonstanten die Proportionalitätsfaktoren zwischen der Geschwindigkeit sowie den entsprechenden Konzentrationen. Da sich jede Reaktionssequenz formalkinetisch als Differentialgleichungssystem darstellen lässt, kann man direkt oder mit der Lösung desselben überprüfen, ob die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe mit der angenommenen Sequenz übereinstimmen oder eben nicht. Deshalb lassen sich auf diesem Weg scheinbar mögliche Reaktionssequenzen sicher ausschließen, beispielsweise weil experimentell ermittelte Teilreaktionsordnungen nicht mit einem Modell übereinstimmen. Allerdings kann alleine mit Hilfe der Kinetik prinzipiell nicht bewiesen werden, welcher der möglichen, verbliebenen Reaktionsmechanismen tatsächlich die Reaktion beschreibt.

„Ein Reaktionsmechanismus kann experimentell widerlegt, aber nicht bewiesen werden.“<sup>18</sup>

Die tiefere Sinn dieser Aussage liegt im Wesentlichen darin, dass wenn eine Übereinstimmung des Mechanismus mit den gemessenen Daten gefunden wird, so gibt es dennoch eine Reihe anderer Mechanismen, die zum gleichen Verlauf der funktionellen Messgrößen führen können<sup>i</sup>.

In derartigen Fällen sind neben der Kinetik also unbedingt zusätzliche Belege zur sicheren Unterscheidung verschiedener Modellmöglichkeiten zu erbringen. Dies kann beispielsweise die Berechnung oder Detektion, die Isolierung bzw. Charakterisierung von Intermediaten, aber auch die Messung von Isotopeneffekten sein. Im Ergebnis resultiert schließlich auf der Basis weiterer experimenteller Befunde der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus. Trotz genannter Unzulänglichkeiten ist die Kinetik durch die mögliche Modelldiskriminierung einer der wichtigsten Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, natürlich auch in der homogenen Katalyse<sup>ii</sup>.

---

<sup>i</sup>Darüber hinaus ist es auch möglich, dass formalkinetisch äquivalente Reaktionssequenzen chemisch verschieden sind. Typische Beispiele sind die Säure-/Basenkatalyse einerseits sowie die nucleophile/elektrophile Katalyse andererseits. Ein Beispiel aus der Übergangsmetallkatalyse ist Folgendes. Für die asymmetrische Hydrierung von Acetophenon mit dem Noyori-Katalysator (*trans*-RuCl<sub>2</sub>[BINAP]-[DPEN]) kann nach *Chen et al.* die postulierte „alkali cation cocatalysis“ kinetisch nicht von den klassischen Vorstellungen der Protonen-Cokatalyse unterschieden werden.<sup>19</sup>

<sup>ii</sup>Der Begriff der Katalyse (aus dem griechischen *κατάλυσις* für Zersetzung bzw. Auflösung) geht auf Berzelius zurück.<sup>20</sup> *Ostwald* (Chemie-Nobelpreis 1909) schreibt später, dass „das Wesen der Katalyse nicht in seiner Hervorbringung einer Reaktion zu suchen ist, sondern in ihrer Beschleunigung“.<sup>21</sup>

Dabei eröffnen fundierte kinetische Modelle auch die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung von Aktivität bzw. Selektivität. Aber auch für die anwendungsorientierte Forschung sind kinetische Untersuchungen von Bedeutung, beispielsweise wenn es um die Überführung im Labormaßstab erfolgreicher Versuche in die industrielle Anwendung geht.

Über die Bedeutung der Kinetik in der Katalyse besteht ohnehin kein Zweifel wie auch die folgenden Zitate hinlänglich belegen:

„Kinetic measurements are essential for the elucidation of any catalytic mechanism since catalysis, by definition and significance, is purely a kinetic phenomenon.“<sup>22</sup>

„Asymmetric catalysis is four-dimensional chemistry. Simple stereochemical scrutiny of the substrate or reagent is not enough. The high efficiency that the reactions provide can only be achieved through a combination of both an ideal three dimensional structure (x,y,z) and suitable kinetics (t).“<sup>23</sup>

„Carefully determined conversion - time diagrams, in situ spectroscopic studies, and, if possible, kinetic time laws belong to the fundamentals of catalysis research and are prerequisites for a mechanistic understanding.“<sup>24</sup>

Trotz der Bedeutung der Kinetik gibt es bei der Anwendung dieser wichtigen Methode besonders in der homogenen Katalyse eine Reihe von Problemen, die von *Heller et al.*<sup>25</sup> ausführlich zusammengestellt sind. Im Gegensatz zur stöchiometrischen, nichtkatalysierten Reaktion ist das Wesen der Katalyse durch ein großes Substrat/Katalysator-Verhältnis charakterisiert. Dies führt wiederum zu dem Problem, dass intermediäre Komplexe des Katalysezyklus neben großen Substrat und/oder Produktmengen detektiert bzw. quantifiziert werden müssen. Dabei ist zusätzlich zu beachten, dass der eingesetzte Katalysator sich auf mehrere Intermediate verteilt, deren Zahl im Falle stereoselektiver Katalysen noch erhöht wird. Ein weiteres Problem ist die fast immer notwendige anaerobe Arbeitsweise, welche die Ermittlung von Konzentrations-Zeit-Daten, z. B. durch photometrische Reaktionsverfolgung in üblichen Küvetten, erheblich erschwert.

Die von *Werner* begründete Koordinationschemie<sup>26</sup> (Chemie-Nobelpreis 1923) bildet das Fundament der modernen metallorganischen Komplexkatalyse. Wie bereits erwähnt, lassen sich allein durch kinetische Untersuchungen keine Reaktionsmechanismen beweisen. Erst zusätzliche Informationen, wie die Isolierung und Charakterisierung von Intermediaten von beispielsweise Katalysator-Substrat-Komplexen führen schließlich zu einem Reaktionsmechanismus. Typische Möglichkeiten zur Charakterisierung von Komplexverbindungen stellen neben der einfachen Elementaranalyse, diverse spektroskopische Methoden (NMR, UV-vis, IR, Massenspektroskopie, u. v. m.) sowie die Röntgenkristallstrukturanalyse (sowohl von Kristallen als auch von amorphen Festkörpern) dar. Am Beispiel der kinetisch-komplexchemischen Untersuchungen zur asymmetrischen Hydrierung mit Rhodiumkomplexen wurde das Zusammenspiel von Kinetik und Komplexchemie lehrbuchhaft dokumentiert und soll deshalb stellvertretend kurz dargestellt werden.<sup>27</sup>

Im Gegensatz zum Wilkinson-Katalysator (Nobelpreis für Chemie 1973)  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{-Cl}$  (Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I)),<sup>28,29</sup> bilden sich mit chelatisierend koor-

dinierenden Bisphosphanen in einem schnellen, vorgelagerten reversiblen Schritt aus dem Solvenskomplex und dem zu hydrierenden prochiralen Dehydroaminosäurederivat diastereomere Katalysator-Substratkomplexe. Die chelatisierende Komplexierung des Substrates über die olefinische Doppelbindung und über den Sauerstoff der Amidgruppe wurde mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und teilweise isotopenmarkierten Substraten gefunden,<sup>30</sup> alles typische Werkzeuge der Komplexchemie. In einer Folge von Elementarschritten, nämlich der geschwindigkeitsbestimmenden oxidativen Addition von Wasserstoff mit anschließender Insertion und reduktiver Eliminierung, reagieren die Katalysator-Substrat-Komplexe zu den enantiomeren Produkten ab.

Den entscheidenden Einblick für das Verständnis der erreichbaren sehr hohen Enantioselektivitäten erbrachten Ergebnisse aus der klassischen Koordinationschemie, nämlich die Röntgenkristallstrukturanalyse eines diastereomeren Katalysator-Substratkomplexes.<sup>31–35</sup> Die oxidative Addition von Wasserstoff an die isolierte Verbindung sollte nach üblichen Vorstellungen zum (*S*)-Enantiomer und nicht zum experimentell beobachtbaren überschüssigen (*R*)-Enantiomer führen! Durch aufwendige kinetische Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass der im Unterschuss vorliegende Minor-Substratkomplex durch seine hohe Reaktivität, also einem eindeutig kinetischen Effekt, die Enantioselektivität dominant bestimmt. Die Befunde sind als sogenanntes *Major-Minor-Konzept* in die Literatur eingegangen.<sup>36</sup>

Neben dem *Major-Minor-Konzept*, in welchem der Minor-Substratkomplex zum Hauptenantiomer führt, wurde kürzlich gezeigt, dass der Major-Substratkomplex ebenso zum Hauptprodukt führen kann.<sup>37–40</sup> Durch Tieftemperatur-NMR-Messungen konnte beispielsweise gezeigt werden, dass es sich bei den isolierten Katalysator-Substrat-Komplexen jeweils um den Major-Substratkomplex handelt. Daher ist zweifelsfrei belegt, dass im Gegensatz zu den klassischen Vorstellungen in diesem Fall der Major-Substratkomplex die Selektivität der asymmetrischen Hydrierung determiniert.<sup>38</sup> Aus der Enzymkatalyse ist dieses „lock and key“-Prinzip seit langem durch *Fischer* (Nobelpreis für Chemie 1902) bekannt.<sup>41,42</sup>

Wie die für den Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung wichtigen Beispiele gezeigt haben, führen sowohl kinetische als auch komplexchemische Untersuchungen zu einem tieferen Verständnis in der homogenen Katalyse. Aber erst das ausgeglichene Wechselspiel zwischen diesen verschiedenen methodischen Herangehensweisen erlaubt es, Reaktionsmechanismen umfassend abzuleiten und durch Verständnis gezielt zu nutzen.

## 1.2. Spektroskopie in der homogenen Katalyse

Spektroskopische Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Als wichtigste Varianten sind die NMR-Spektroskopie (Änderung der Orientierung des Kernspins in einem äußeren Magnetfeld), die UV-vis-Spektroskopie (Anregung von Elektronen) sowie die IR-Spektroskopie (Anregung von Schwingungen der Atome innerhalb von Molekülen) zu nennen.

Als Trend der letzten Jahre ist dabei zweifellos die sogenannte *operando*-, bzw. *in*

*situ*-Spektroskopie<sup>i</sup> zu nennen, d. h. die Beobachtung der Katalyse unter stationären Bedingungen. Dazu muß die Reaktionsdauer sowie das Zeitfenster der betreffenden Spektroskopie aufeinander abgestimmt sein. So ist es z. B. nicht möglich mit konventioneller NMR-Technik sehr schnelle Reaktionen zu verfolgen. Auch für die *operando*-Spektroskopie sind umfangreiche methodische Entwicklungen notwendig.

In der Literatur findet man eine Reihe von *in situ*-Methoden für die Anwendung der NMR-Spektroskopie für Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern, wie beispielsweise katalytische Hydrierungen in verschiedenen Druckbereichen.<sup>43–51</sup> Nachteilig ist jedoch, dass entweder das reaktive Gas nicht nachgeliefert wird womit keine isobaren Bedingungen möglich sind, der Gaseintrag in die Reaktionslösung unzureichend ist (Diffusionsprobleme) oder aber spezielle NMR-Probenköpfe notwendig sind.

Alternativ ist in den Referenzen<sup>52–54</sup> eine einfache Möglichkeit für Experimente unter Normaldruck beschrieben. Das reaktive Gas wird unterhalb der Messzone während der Spektrenregistrierung kontinuierlich in die Reaktionslösung eingeleitet, womit Diffusionsprobleme für nicht zu schnelle Katalysen praktisch ausgeschlossen sind. Trotz der kontinuierlichen Einleitung von Wasserstoff während der Messung und einer damit verbundenen Verschlechterung der Magnetfeldhomogenität lassen sich mit dem nicht-rotierenden NMR-Röhrchen ausreichend gute Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) unter Katalysebedingungen registrieren. Eine Möglichkeit die NMR-spektroskopische Verfolgung gasverbrauchender Reaktionen unter stationären Bedingungen bei Drucken bis 50 bar sowie Temperaturen bis etwa 140 °C mit einem kommerziellen Saphir-Röhrchen durchzuführen, wurde ebenfalls im LIKAT entwickelt und kürzlich beschrieben.<sup>55,56</sup> Durch eine außerhalb des Magneten positionierte elektronisch gesteuerte Kombination von Pumpe und Magnetventilen für den Gastransport erfolgt eine Kreislaufführung des Reaktionsgases.

Analoge *operando*-Methoden für die IR-Spektroskopie sind von *Haynes* ausführlich für verschiedene Anforderungen wie Messungen bei tiefen Temperaturen und/oder sehr schnellen Reaktionen beschrieben.<sup>57</sup> Beispielhaft soll an dieser Stelle jedoch nur die maßgeblich in der Gruppe von *van Leeuwen* entwickelte sogenannte „Amsterdam Flow Cell“ erwähnt werden.<sup>58,59</sup> Dabei wird die zu vermessende Lösung mit Hilfe des durch einen Rührer erzeugten Staudruckes durch die Probenzelle gepumpt.<sup>60</sup> Durch das geringe Umlaufvolumen konnte die bis dahin nachteilig lange Verweilzeit der Lösung umgangen werden. Ein ähnliches System, allerdings mit gleichzeitiger automatischer Probennahme für die Gaschromatographie wurde von *Selent* und *Kubis* im LIKAT aufgebaut.<sup>61</sup>

Während die NMR- und IR-Spektroskopie direkt Strukturinformationen liefern, erhält man bei der UV-vis-Spektroskopie als Information nur die Summe der Gesamtabsorption einer Probe bei verschiedenen Wellenlängen. Dennoch hat sich auch dieses Gebiet in den letzten Jahren durch die Verwendung von (sogar druckfesten) Tauchoptroden als sogenannte faseroptische Sonden gut entwickelt. Da die meisten Komplexverbindungen farbig sind und die UV-vis-Spektroskopie sehr genaue Daten bei einem sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis liefert, bietet sich die UV-vis-Spektroskopie für quantitative, sprich kinetische Untersuchungen in der homogenen Katalyse geradezu an.

---

<sup>i</sup>2009 fand der „3rd International Congress on Operando Spectroscopy“ in Warnemünde statt.



### 1.2.1. UV-vis-Spektroskopie

Die Basis der quantitativen Spektroskopie im IR- sowie im UV-vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist das *Bouguer-Lambert-Beer*'sche Gesetz. Mit dieser Gleichung wird die Abhängigkeit der Schwächung des eingestrahnten Lichtes durch die Absorption eines Stoffes  $[A]$  in einer Meßküvette mit der Schichtdicke  $l$  angegeben (Gleichung 1.1).

$$E_{\lambda} = -\ln \left( \frac{I_1}{I_0} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot [A] \cdot l \quad (1.1)$$

Dabei ist der wellenlängenabhängige molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon_{\lambda}$  eine Naturkonstante für jeden absorbierenden Stoff. Gleichung 1.1 stellt eine vereinfachte Form des *Bouguer-Lambert-Beer*'schen Gesetzes dar. Sie gilt nur dann, wenn sich in der Lösung ausschließlich eine Komponente befindet. Sind mehrere Komponenten in Lösung, welche im gemessenen Bereich zur Schwächung des eingestrahnten Lichtes führen (sprich: sie absorbieren in dem Bereich), so setzt sich die gemessene Absorption additiv aus allen  $n$  Beiträgen  $E_{\lambda,i}$  zusammen. Es gilt also ein verallgemeinertes *Bouguer-Lambert-Beer*'sches Gesetz, Grundlage aller in dieser Arbeit betrachteten UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen.

$$E_{\lambda} = \sum_{i=1}^n E_{\lambda,i} = l \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot [A]_i \quad (1.2)$$

Durch die Mannigfaltigkeit kommerziell verfügbarer Küvetten ist es problemlos möglich, unter isothermen und anaeroben Bedingungen in Küvetten zu rühren bzw. kleinste Probenmengen zu spektroskopieren. Zur Verfolgung von Reaktionen, auch unter einer für die homogene Katalyse typischen Schutzgasatmosphäre, lassen sich Durchflußküvetten in Kombination mit einer Umlaufapparatur nutzen.<sup>60</sup> Für längere Reaktionszeiten unter Schutzgasbedingungen sind solche Umlaufapparaturen allerdings weniger geeignet, wie am Beispiel der zeitlichen Änderung der Absorption einer THF-Ketyl-lösung gezeigt werden konnte.<sup>62</sup> Alternativ bietet die Verwendung von Tauchoptroden (auch als „faseroptische Sonden“ bezeichnet) eine Reihe von Vorteilen. So lassen sich durch die nahezu beliebige Dimensionierung des Reaktionsgefäßes Diffusionsprobleme weitestgehend ausschließen sowie beispielsweise Hydrierungen auch in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen, selbst unter streng anaeroben Bedingungen elegant *in situ* verfolgen.<sup>62</sup>

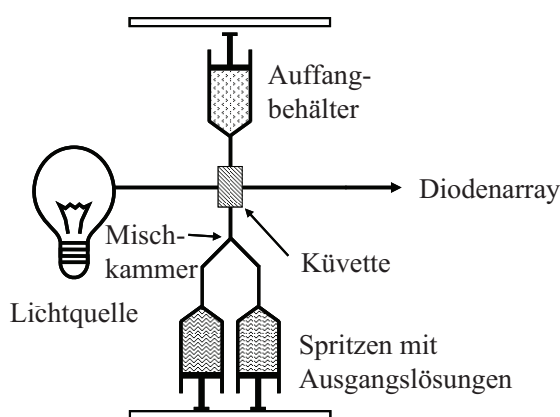
Die praktische Durchführung UV-vis-spektroskopischer Messungen in dieser Arbeit erfolgte mit zwei in Aufbau und Funktionsweise unterscheidbaren Photometern. Im klassischen Spektrometer wird die Lichtschwächung der zu vermessenden Probe jeweils bei nur einer Wellenlänge registriert. Dafür wird aus dem von der Lichtquelle abgegebenen Spektrum<sup>1</sup> mit Hilfe eines Prismas oder Gitters („PerkinElmer Lambda 19“) als Monochromator die gewählte Wellenlänge selektiert. Durch das Vermessen einzelner Wellenlängen ist jedoch eine gewisse Mindestmesszeit für die Registrierung eines

<sup>1</sup>Abhängig von der verwendeten Lampe (Deuterium- und Halogenlampe) kann in einem relativ großen Spektralbereich zwischen etwa 200 bis 800 nm gemessen werden.

Reaktionsspektrums abhängig vom Intervall und dem Spektralbereich nötig.

Eine alternative Variante stellt das Diodenarray dar. Der Aufbau eines Diodenarrays ist insofern von einem klassischen Photometer zu unterscheiden, als dass das emittierte Licht einer Lichtquelle vollständig und vor allem gleichzeitig die zu vermessende Probe passiert. Die Lichtschwächung wird dann durch Photodioden auf dem Detektor für alle Wellenlängen *gleichzeitig* registriert. Für das verwendete Gerät (J&M MMS/100-1) sind so Spektrenintervalle von  $5\text{ ms}$  möglich. In Kombination mit einer „stopped-flow“-Apparatur sind so auch sehr schnelle Reaktionen zu quantifizieren.

Der grundsätzliche Aufbau einer „stopped-flow“-Apparatur, vergleiche Abbildung 1.1, ist mehrfach ausführlich beschrieben worden<sup>63–66</sup> und wurde auch von *Eigen*<sup>67</sup> (Nobelpreis für Chemie 1967) für die Vermessung der „unmeßbar schnellen Reaktionen“ genutzt. Eine wesentliche Voraussetzung für die Meßmethodik ist die schnelle Durchmischung der Eduktlösungen in der Mischkammer.



**Abbildung 1.1:** Allgemeiner schematischer Aufbau einer „stopped-flow“-Apparatur.

Die in dieser Arbeit verwendeten Metallkomplexe sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Von Seiten des Herstellers bestand leider keine ausreichende Möglichkeit mit der vorhandenen „stopped-flow“-Apparatur (BioLogic  $\mu$ SFM-20) entsprechende Schutzgasbedingungen zu realisieren. Daher wurde die gesamte „stopped-flow“-Apparatur in eine Glove-Box überführt.

### 1.2.2. Reinkomponentenanalyse am Beispiel der UV-vis-Spektroskopie

Neben der eigentlichen Messung der Spektren spielt in den letzten Jahren die entsprechende moderne Auswertung sowie die Aufbereitung der Spektren eine immer größere Rolle. Während die kinetische Auswertung bei Kenntnis der molaren Extinktionskoeffizienten anhand von Konzentrationsdaten erfolgt, ist auch die direkte Verwendung der gemessenen Absorptionen  $E_{\lambda,t}$  möglich. Oftmals sind diese beiden Möglichkeiten der Auswertung nur schwierig durchführbar<sup>i</sup>.

<sup>i</sup>Beispielsweise ist es prinzipiell kaum möglich, den molaren Extinktionskoeffizienten von intermediären Spezies direkt zu bestimmen.

In jüngerer Zeit hat sich durch die Entwicklung leistungsfähigerer Rechner eine weitere Möglichkeit, die sogenannte *Reinkomponentenanalyse* bzw. *Faktoranalyse*, zur Auswertung von Reaktionsspektren etabliert.<sup>68</sup> Die Schwächung des Gesamtlichtes setzt sich additiv aus den verschiedenen Beiträgen  $E_{\lambda,i}$  jeder absorbierenden Substanz zusammen.<sup>18</sup> Mit der Faktoranalyse werden die Einzelspektren einer jeder Komponente als Funktion der Zeit aus einem gemessenen Reaktionsspektrum ( $E$ ) (Multiwellenlängenspektren) - ohne *a priori* Informationen - zugänglich. Wenn das *Bouguer-Lambert-Beer*'sche Gesetz gültig ist, können die Reaktionsspektren als lineare Superposition der Gesamtabsorption der absorbierenden Spezies in Form einer Matrix zusammengefasst werden, Gleichung 1.3.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} E_{k_1 \ n_1} & \cdots & E_{k_1 \ n_i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ E_{k_j \ n_1} & \cdots & E_{k_j \ n_i} \end{pmatrix}}_E = \underbrace{\begin{pmatrix} c_{k_1 \ s_1} & \cdots & c_{k_1 \ s_i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{k_j \ s_1} & \cdots & c_{k_j \ s_i} \end{pmatrix}}_c \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_{s_1 \ n_1} & \cdots & \epsilon_{s_1 \ n_i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \epsilon_{s_j \ n_1} & \cdots & \epsilon_{s_j \ n_i} \end{pmatrix}}_{\hat{\epsilon}} \quad (1.3)$$

(k = Einzelspektren; n = gemessene Wellenlängen; s = Komponenten)

Eine Rangmatrixanalyse enthält letztlich die gewünschten Informationen. Dabei ist die Implementierung dieser Analyse in verschiedenen konkreten Algorithmen und Programmen bereits beschrieben. Eine seit längerem bekannte und repräsentative Anwendung ist das Programm BTEM (Band Target Entropy Minimization) von *Garland et. al.* Die Anwendung für die IR-Spektroskopie ist mehrfach publiziert.<sup>69-77</sup>

Die Faktoranalyse erlaubt also dem Anwender die Berechnung des jeweiligen molaren Extinktionskoeffizienten ( $\hat{\epsilon}$ , Schichtdicke = 1), sogar von *Intermediaten*. Sind diese einmal bestimmt, lassen sich damit auf einfache Art auch die anteiligen Konzentrations-Zeit-Verläufe ( $c$ ) rekonstruieren.

Das erwähnte Programm BTEM stand für diese Arbeit leider nicht zur Verfügung. Im Institut für Mathematik der Universität Rostock wurde jedoch in der Arbeitsgruppe von *Neymeyr* das Programm PCD (*Pure Component Decomposition*) entwickelt,<sup>78</sup> welches ebenso die Berechnung von Reinkomponentenspektren gestattet und für diese Arbeit verwendet wurden<sup>1</sup>.

### 1.3. Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit waren kinetische Untersuchungen, mit Hilfe der konventionellen UV-vis-Spektroskopie aber auch mit Hilfe der „stopped-flow“-Diodenarray-Technik für sehr schnelle Reaktionen, jeweils unter anaeroben Bedingungen, auf verschiedenen Gebieten der homogenen Katalyse. Dabei sollten besonders die Möglichkeiten aber auch die Grenzen dieser Methodik systematisch untersucht werden.

Von besonderem Interesse sind dabei Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern sowie Stabilitätskonstanten insbesondere mit Aromaten. Da in der Arbeitsgruppe die asymmetrische Hydrierung mit Rhodiumkomplexen

<sup>1</sup>Grundsätzlich ist auch die kommerziell erhältliche Software Specfit/32™<sup>79-82</sup> für diese Art der Analyse geeignet, bietet dem Nutzer jedoch nur sehr wenig Möglichkeiten in der Parametereinstellung.

im Vordergrund steht, entstammen die konkreten Beispiele besonders diesem Arbeitsgebiet. Daneben wird aber auch die Chemie von Zirkonium- und Hafniumkomplexen kinetisch untersucht.

Neben diesen kinetischen Untersuchungen sollte im komplexchemischen Sinne besonders die Hydrierung von Rhodium-Diolefinpräkatalysatoren des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  ( $\text{PP}^*$  = chelatisierend koordinierendes Bisphosphan) in nicht koordinierenden Lösungsmitteln systematisch untersucht werden. Als chelatisierende Bisphosphanliganden waren dabei besonders solche interessant, die keine Phenylgruppen am Phosphor tragen und daher keine aromatenverbrückten Dimere ausbilden können.

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe

### 2.1. Einführung und Grundlagen

Für die Durchführung asymmetrischer Hydrierungen mit kationischen Rhodiumkomplexen werden häufig kommerziell erhältliche Präkatalysatoren vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  ( $\text{PP}^*$  = chelatisierendes chirales Bisphosphan) eingesetzt. Bei der ebenfalls üblichen *in situ*-Technik werden Komplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})_2][\text{Anion}]$  zunächst mit dem Liganden ( $\text{PP}^*$ ) im Verhältnis 1 : 1 unter Schutzgas umgesetzt.<sup>83</sup>

Makroskopisch zeigen die Hydrierkurven in Abhängigkeit vom Diolefin, chiralem Ligand und prochiralem Olefin mehr oder weniger deutlich ausgeprägte, charakteristische Induktionsperioden,<sup>84-89</sup> dass heißt, die Hydrierung wird im Anfangsbereich schneller (rote Kurve in Abbildung 2.1). Mit dem Rhodiumpräkatalysator stöchiometrisch eingebrachtes (*Z,Z*)-Cycloocta-1,5-dien (COD) ist z. T. nach abgeschlossener asymmetrischer Hydrierung eines hundertfachen Überschusses des prochiralen Olefins noch nachweisbar.

Einfache Experimente wie die zeitliche Verfolgung des COD-Umsatzes im Vergleich zum Umsatz an prochiralem Olefin, das Hydrieren der Präkatalysatoren vor der Substratzugabe, sowie der Einsatz von diolefinfreien Präkatalysatoren zeigen, dass die Induktionsperiode in der Wasserstoffaufnahme asymmetrischer Hydrierungen auf die Hydrierung des mit dem Präkatalysator zur Stabilitätserhöhung bei der Synthese und zur problemlosen Handhabung eingebrachten Diolefins zurückzuführen ist.

Die Abhängigkeit der Induktionsperiode vom Diolefin ist mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Messungen unter hydrierenden Bedingungen eindeutig bewiesen worden.<sup>52,86</sup> Die mehr oder weniger deutlich sichtbaren Induktionsperioden werden durch die Blockierung eines Teils des eingesetzten Katalysators für die eigentlich interessierende Hydrierung des prochiralen Olefins verursacht. Durch die relativ langsam verlaufende COD-Hydrierung steigt der Anteil an aktivem Katalysator mit steigender Reaktionszeit zunächst an. Es resultieren die beschriebenen Induktionsperioden, die einen Aktivitätsvergleich verschiedener Katalysatoren untereinander, sowie die kinetische Auswertung der Wasserstoffaufnahmekurven erheblich erschweren.

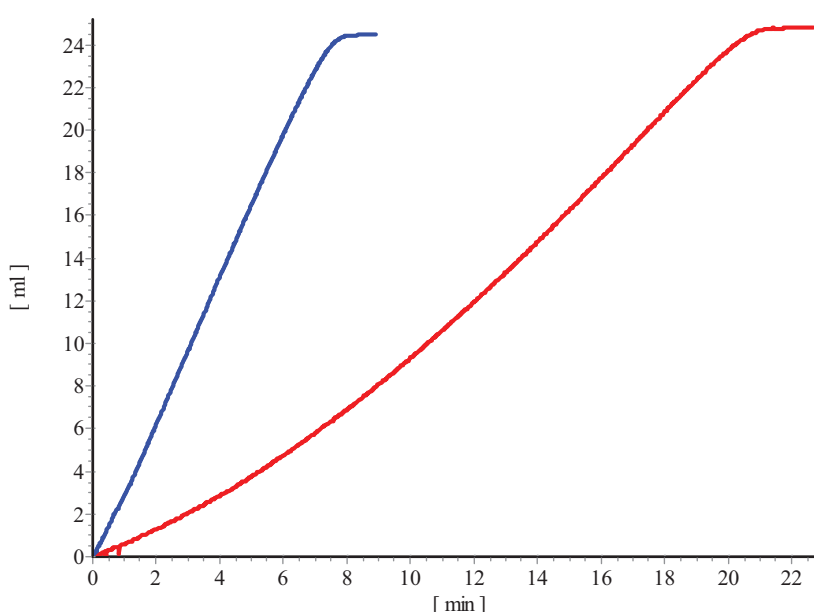
Um diese störenden Induktionsperioden auszuschließen, aber auch um die intrinsische Aktivität für ein gegebenes Katalysator-Substrat-System zu erreichen, hat es sich als sinnvoll erwiesen, die entsprechenden Solvenskomplexe  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2][\text{Anion}]$  als die eigentlichen aktiven Spezies direkt einzusetzen, wie bereits 1987 von Halpern *et*

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe

*al.* beschrieben.<sup>36</sup>

Ein vor allen Dingen praktisches Problem ist die Frage, wie lange die jeweiligen Präkatalysatoren unter Wasserstoff vorbehandelt werden müssen, um einen vollständigen Umsatz des Diolefins zu erreichen und folglich Induktionsperioden auszuschließen.

Beispielhaft ist in Abbildung 2.1 die Hydrierung von (*Z*)-*N*-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) mit dem Rhodium-Et-Butiphan-Katalysator unter STANDARDBEDINGUNGEN, d. h. in 15 ml Methanol bei 25,0 °C und 1,013 bar (Normaldruck), dargestellt, blau unter Verwendung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Et-Butiphan})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$ , rot mit dem kommerziell erhältlichen  $[\text{Rh}(\text{Et-Butiphan})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ . Bei praktisch gleicher Enantioselektivität von 99,0 % *ee* unterscheiden sich die Hydrierungen deutlich in der Aktivität. Prinzipiell analoge Beispiele sind in den Referenzen<sup>86,90,91</sup> veröffentlicht.



**Abbildung 2.1:** Vergleich der Wasserstoffaufnahmen für die Hydrierung von 1 mmol (*Z*)-*N*-Acetylaminozimtsäuremethylester mit dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{Et-Butiphan})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  (blau) bzw. COD-Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{Et-Butiphan})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  (rot) unter Standardbedingungen. Der *ee*-Wert beträgt jeweils 99,0 %. (STANDARDBEDINGUNGEN: 0,01 mmol Rhodiumkomplex; 15,0 ml Methanol; 25,0°C; 1,013 bar)

In der Literatur findet sich eine Zusammenstellung bisher veröffentlichter Pseudogeschwindigkeitskonstanten zur Diolefinhydrierung.<sup>84</sup> Es wird ersichtlich, dass diese Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Diolefin (COD, 2,5-Norbornadien (NBD)), Liganden und Lösungsmittel<sup>35,91,92</sup> stark variieren. So findet sich in Tabelle 44.1 von Referenz<sup>84</sup> eine Gegenüberstellung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die COD- und NBD-Hydrierungen auch in Abhängigkeit von der Ringgröße des chelatisierenden Bisphosphanliganden. Dabei fanden *Heller et al.*, dass für ein gegebenes System Präkatalysator/Lösungsmittel die COD-Hydrierung immer langsamer als

die entsprechende NBD-Hydrierung ist.<sup>84,91</sup> Die Verhältnisse der Pseudogeschwindigkeitskonstanten untereinander liegen dabei etwa zwischen 4 und 4000.<sup>84</sup> Ein Vergleich zeigt deutlich, dass die Unterschiede in der Aktivität für die jeweiligen Diolefinhydrierungen für 5-Ring-Chelatliganden sehr viel größer sind als für die 6- oder 7-Ring-Chelatliganden.

In der Konsequenz ist es deshalb nicht möglich, die benötigte Zeit zur kompletten Entfernung der Diolefine ausreichend abzuschätzen. Es ist also notwendig, die Vorhydrierzeit unter Wasserstoff experimentell zu bestimmen, wofür verschiedene Methoden entwickelt wurden.

Eine einfache Methode ist die Verfolgung des Wasserstoffverbrauches für die stöchiometrische Hydrierung des Diolefins bei Normaldruck.<sup>93</sup> Vorteilhaft an einer stöchiometrischen Reaktionsführung ist die kurze Reaktionszeit im Vergleich zur später zu beschreibenden katalytischen Reaktion. Um jedoch einen signifikanten Gasverbrauch registrieren zu können, muss eine große Menge an teurem Rhodium-Diolefinpräkatalysator eingesetzt werden<sup>1</sup>.

Alternativ kann der Umsatz des Diolefinpräkatalysators während stöchiometrischer Hydrierungen durch die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.<sup>85</sup> Nachteilig an dieser Methode ist der große Aufwand. Durch einen Austausch des Schutzgases Argon gegen Wasserstoff wird die Hydrierung des Diolefinpräkatalysators gestartet. Im NMR-Spektrum lassen sich der umzusetzende Diolefinkomplex neben dem sich bildenden Solvenskomplex nebeneinander detektieren. Aus aufeinanderfolgenden Messungen ergibt sich die zeitliche exponentielle Abhängigkeit. Die Messung eines <sup>31</sup>P-NMR Spektrums unter den üblichen Standardbedingungen benötigt einen Zeitraum von ca. 20 min. Daher wird für die Dauer der Messung das reaktive Gas Wasserstoff durch das inerte Argon ersetzt und damit die Weiterreaktion gestoppt. Diese Prozedur des Gasaustausches muss für jede Einzelmessung wiederholt werden und erlaubt deshalb nur Messungen nicht allzu schneller Diolefinhydrierungen.

Wesentlich eleganter und eine Alternative zur stöchiometrischen Methode ist die Verfolgung der Hydrierung eines katalytischen Diolefinüberschusses, praktischerweise des Diolefins, welches bereits im Präkatalysator enthalten ist. Während der Reaktion wird der Wasserstoffverbrauch mittels einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Gasmeßapparatur verfolgt.<sup>25</sup> Die charakteristischen Kurvenverläufe lassen sich mit zwei, durch einen „Knickpunkt“ voneinander getrennte Abschnitte beschreiben, vergleiche Abbildung 2.10 für die katalytische Hydrierung von COD mit dem [Rh(Tangphos)-(COD)][BF<sub>4</sub>] unter Standardbedingungen. Dabei ist im Bereich vor dem Knickpunkt die selektive Hydrierung der ersten Doppelbindung, nach dem Knickpunkt die Hydrierung der zweiten Doppelbindung zu beobachten.<sup>93</sup> Die Hydrierungen verlaufen also sehr selektiv.

Da katalytisch mit einem sehr großen Diolefinüberschuss gearbeitet wird, ist unter isobaren Bedingungen für die mit hoher Selektivität verlaufende Hydrierung der ersten Doppelbindung durch die große Stabilität der Diolefinkomplexe Sättigungskinetik für die zugrunde liegende *Michaelis-Menten*-Kinetik zu erwarten. Dies konnte für verschie-

<sup>1</sup>Für die vollständige Diolefinhydrierung zum gesättigten Alkan von 0,01 mmol Präkatalysator [Rh(PP\*)(Diolefin)][Anion] werden unter Standardbedingungen lediglich 0,48 ml Wasserstoff verbraucht.



dene Systeme bereits mehrfach experimentell bestätigt werden.<sup>35, 84–89, 91–93</sup> Die Division des Anstiegs der linearen Wasserstoffaufnahmekurven durch die eingesetzte Katalysatorkonzentration ergibt damit die gesuchte Pseudogeschwindigkeitskonstante. Die meisten Geschwindigkeitskonstanten wurden bisher auf diesem Weg bestimmt, wenngleich auch diese Methode Nachteile hat. Werden nämlich die Geschwindigkeitskonstanten für die Diolefinhydrierung sehr klein, ist eine Bestimmung unter katalytischen Bedingungen bei Normaldruck wegen der sehr langen Reaktionszeiten und der gleichzeitig notwendigen streng anaeroben Bedingungen immer schwieriger. Unter Druck sind die Hydrierungen zwar zu beschleunigen, (die Teilreaktionsordnung für Wasserstoff beträgt 1) die quantitative Registrierung relativ kleiner Wasserstoffverbräuche ist unter derartigen Bedingungen jedoch sehr schwierig.

Da sowohl die stöchiometrische als auch die katalytische Diolefinhydrierung jeweils Nachteile haben, wurde nach einer neuen Methode insbesondere zur Bestimmung sehr kleiner Geschwindigkeitskonstanten für die Diolefinhydrierung gesucht. Weil Rhodiumkomplexe im allgemeinen farbig sind, bietet sich daher die Anwendung der UV-vis-Spektroskopie an.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb getestet werden, ob sich die UV-vis-Spektroskopie zur Ermittlung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die stöchiometrische Diolefinhydrierung als Überführung der Präkatalysatoren vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  in die hydrieraktiven Spezies eignet.

### 2.2. UV-vis-Spektroskopie für die Bestimmung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten

Die in Abbildung 2.2 gezeigte Reaktionssequenz für die stöchiometrische Hydrierung des am Präkatalysator koordinierten Diolefins unter isobaren Bedingungen entspricht prinzipiell einer Folgereaktion<sup>i</sup>. Diese Tatsache lässt zunächst komplexe und schwieriger auswertbare UV-vis-Reaktionsspektren erwarten.

Folgereaktionen lassen sich kinetisch nicht durch nur eine linear unabhängige Reaktionslaufzahl beschreiben, und sind damit keine kinetisch einheitlichen Reaktionen<sup>ii</sup>.<sup>94</sup> Für die UV-vis-Spektroskopie gilt allgemein: Wenn im Reaktionsspektrum bei Gültigkeit des *Bouguer-Lambert-Beer*'schen Gesetzes (Gleichung 1.2) isosbestische Punkte<sup>iii</sup> sichtbar sind, ist dies ein Hinweis für eine kinetisch einheitliche Reaktion. Dabei gilt, je mehr isosbestische Punkte vorhanden sind, umso wahrscheinlicher ist die Reaktion kinetisch einheitlich.<sup>18, 94, 95</sup>

Eine graphische Rangmatrixanalyse, in welcher die Absorptionen einzelner Wellenlängen  $E_\lambda(t)$  gegen die Absorptionen  $E_r(t)$  einer beliebig zu wählenden Referenzwellenlänge  $r$  aufgetragen werden, erlaubt den direkten Beweis einer kinetisch einheitlichen

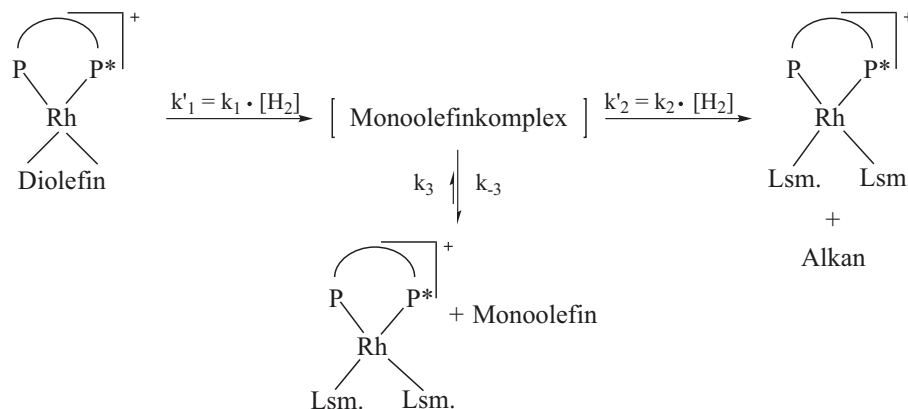
---

<sup>i</sup>Im Prinzip steht der Diolefinkomplex ebenfalls mit dem Solvenkomplex sowie mit dem Diolefin im Gleichgewicht. Durch die sehr großen Stabilitätskonstanten der Diolefinkomplexe muss dieses Gleichgewicht jedoch nicht berücksichtigt werden.<sup>93</sup>

<sup>ii</sup>Eine Reaktion ist kinetisch einheitlich, wenn sich alle Konzentrations-Zeit-Daten durch nur eine Reaktionslaufzahl beschreiben lassen.

<sup>iii</sup>Laut Definition sind in einem isosbestischen Punkt die molaren Extinktionskoeffizienten aller absorbierenden Spezies gleich.<sup>94</sup>





**Abbildung 2.2:** Reaktionsschema für die stöchiometrische Hydrierung von Diolefinen in kationischen Rhodiumliganddiolefin-komplexen des Typs  $[Rh(PP^*)(Di\text{olefin})][Anion]$  unter isobaren Bedingungen.<sup>i</sup>

Reaktion. Liegt eine solche Reaktion vor, resultiert für jede Wellenlänge ein linearer Zusammenhang nach Gleichung 2.1.<sup>18,94,95</sup>

$$E_{\lambda,1} = \left( E_{\lambda,1,0} - E_{\lambda,2,0} \cdot \frac{Q_{\lambda,1}}{Q_{\lambda,2}} \right) + \frac{Q_{\lambda,1}}{Q_{\lambda,2}} \cdot E_{\lambda,2} \quad (2.1)$$

( $Q_\lambda$  enthält nach dem Gesetz von *Bouguer-Lambert-Beer* die Schichtdicke und die Extinktionskoeffizienten aller Spezies und ist demnach für jede Wellenlänge eine Konstante. Für das Beispiel einer Reaktion 1. Ordnung  $A \rightarrow B$  ist  $Q_\lambda = l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A})$ .)

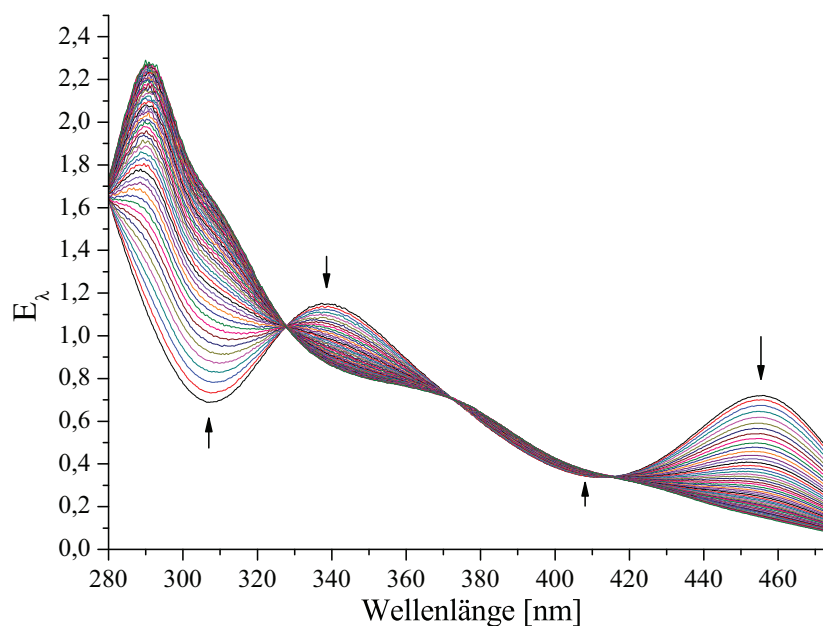
Um die UV-vis-Spektroskopie als neue Methode zu testen, sollten die aus katalytischen Messungen bereits bekannten Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die Diolefinhydrierung der Rhodiumkomplexe mit den von *Burk et al.*<sup>9-11</sup> eingeführten Liganden Me-DuPhos und Et-DuPhos erneut bestimmt und anschließend verglichen werden.

In Abbildung 2.3 ist das Reaktionsspektrum für die Hydrierung von  $[Rh(Et\text{-DuPhos})(COD)][BF_4]$  unter stöchiometrischen Bedingungen in Methanol bei 25,0 °C dargestellt. Die Spektren wurden unter isobaren Bedingungen bei Normaldruck unter einer Wasserstoffatmosphäre zyklisch gemessen.

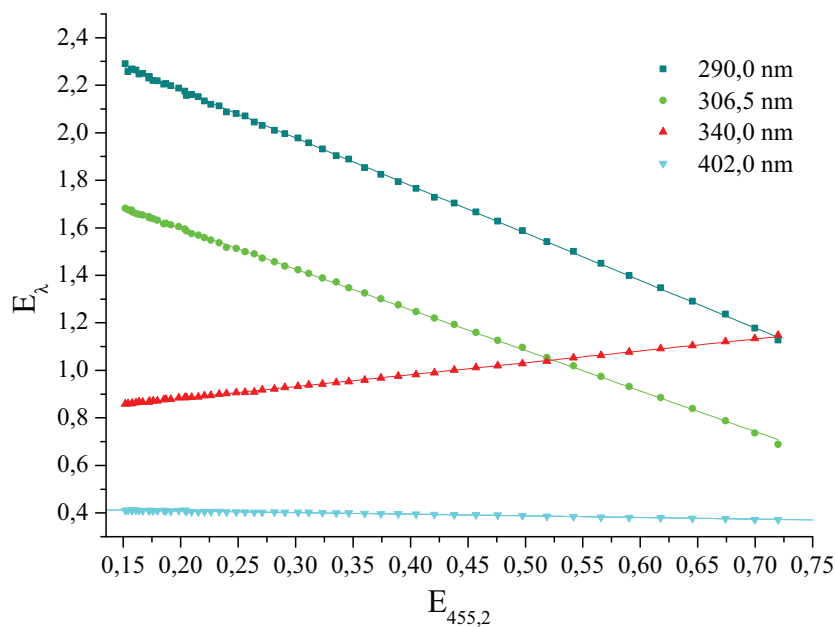
Unerwarteterweise zeigt das Reaktionsspektrum im gemessenen Bereich drei isobestische Punkte. Damit ist die beobachtete Reaktion offensichtlich kinetisch einheitlich und folglich nicht durch eine Folgereaktion zu beschreiben. Um dies zu bestätigen, zeigt Abbildung 2.4 das Extinktionsdiagramm (455,2 nm als ein charakteristisches Maximum wurde als Referenzwellenlänge gewählt). Durch den linearen Verlauf bestätigt das Extinktionsdiagramm über den gesamten vermessenen Wellenlängenbereich sowie praktisch vollständigen Umsatz eindeutig eine kinetisch einheitliche Reaktion. Der einfachste Fall einer kinetisch einheitlichen Reaktion ist eine Reaktion 1. Ordnung. Dabei ist es nicht relevant, ob diese irreversibel oder reversibel ist.

<sup>i</sup>Die ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten enthalten daher noch die Wasserstoffkonzentration in Lösung. Diese ist nach dem *Henry'schen* Gesetz dem Partialdruck des Gases bzw. dem Gesamtdruck über der Lösung unter Berücksichtigung des Lösungsmitteldampfdruckes proportional.

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe



**Abbildung 2.3:** Reaktionsspektrum für die stöchiometrische Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})]\text{BF}_4$  (0,02 mmol) in 40,0 ml Methanol sonst unter Standardbedingungen, sowie einer Zykluszeit von 4 min.



**Abbildung 2.4:** Extinktionsdiagramm nach Gleichung 2.1 für das Reaktionsspektrum in Abbildung 2.3. Die Referenzwellenlänge bei 455,2 nm repräsentiert ein Maximum des Präkatalysators  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})]\text{BF}_4$ .

Eine einfache Folgereaktion ( $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ) geht unter bestimmten Umständen in eine Reaktion 1. Ordnung über<sup>i</sup>. Die selektive Hydrierung der zweiten Doppelbindung ( $B \xrightarrow{k_2} C$ ) ist nach Literaturbefunden<sup>35,84–89,91–93</sup> meist deutlich schneller als die entsprechende Hydrierung der 1. Doppelbindung (das konkrete Beispiel mit Et-DuPhos als Liganden ist bereits beschrieben<sup>86</sup>), so dass sowohl experimentelle Befunde als auch die Analyse der Reaktionsspektren mittels Extinktionsdiagramme eindeutig für eine Pseudoreaktion 1. Ordnung für die stöchiometrische Diolefinhydrierung des  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  sprechen.

Zusätzlich zu den eben beschriebenen experimentellen Fakten liegt das mögliche Gleichgewicht zwischen dem Monoolefinkomplex und dem Solvenskomplex sowie dem Monoolefin überraschenderweise stets auf Seiten des Solvenkomplexes. So wurden bisher in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren niemals Signale für einen Monoolefinkomplex detektiert. Auch nach Zugabe eines 150-fachen Überschusses von Cycloocten zu einem Solvenskomplex mit dem Liganden Me-DuPhos waren im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum lediglich 3 % des wahrscheinlich intermediären Monoolefinkomplexes zu detektieren! Der als Intermediat postulierte Monoolefinkomplex ist also offensichtlich sehr instabil, was die obigen Aussagen zur Reduzierung der Folgereaktion auf eine Pseudoreaktion 1. Ordnung weiter unterstützt.<sup>91</sup>

Um die Präkatalysatoren hinsichtlich der Hydrierung des Diolefins zu quantifizieren, müssen also lediglich die Pseudogeschwindigkeitskonstanten  $k'_1$  entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 2.2 aus dem Reaktionsspektrum bestimmt werden.

Eine Auftragung der numerisch nach der Zeit differenzierten, äquidistanten Absorptions-Zeit-Kurven als Linearisierung für das differentielle Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung (Gleichung 2.2) zeigt die erwarteten Geraden mit der gesuchten Pseudogeschwindigkeitskonstante als Anstieg<sup>ii</sup>, die durch die gewählten isobaren Bedingungen  $k'_1$  entspricht und für alle dargestellten Wellenlängen im Rahmen der Reproduzierbarkeit gleich ist (Abbildung 2.5).

$$\frac{dE_\lambda}{dt} = -k_1 E_\lambda + k_1 E_{\lambda,\infty} \quad (2.2)$$

Mit dem aus Abbildung 2.5 erhaltenen Startwert wurde für ausgewählte Wellenlängen eine nichtlineare Ausgleichsrechnung der Absorptionen  $E_\lambda(t)$  für eine Reaktion 1. Ordnung nach Gleichung 2.3 (integrierte Form des entsprechenden Zeitgesetzes, die Herleitung findet sich in Kapitel A.2) durchgeführt.

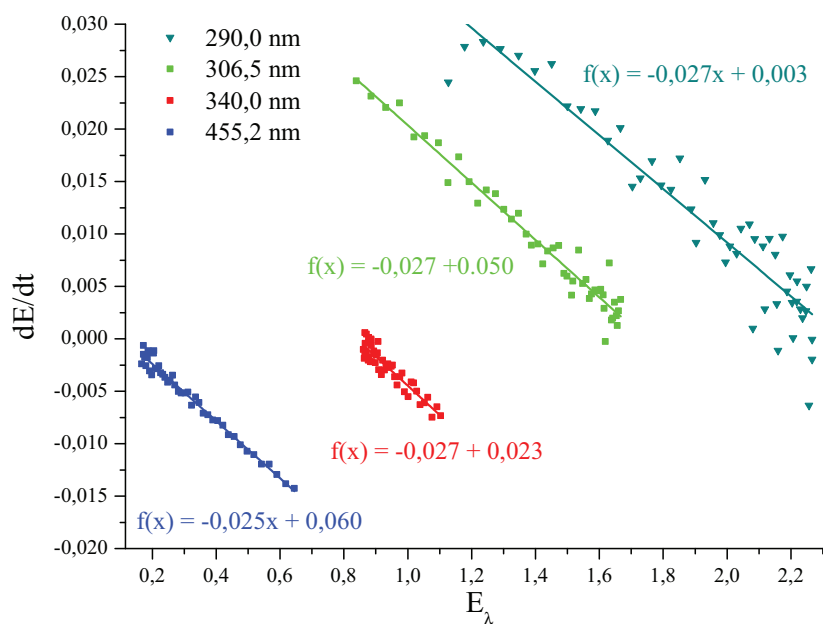
$$E_\lambda(t) = E_{\lambda,\infty} + (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) e^{(k_1 t)} \quad (2.3)$$

Ein Vergleich der spektroskopischen mit den ausgeglichenen Werten ist in Abbildung

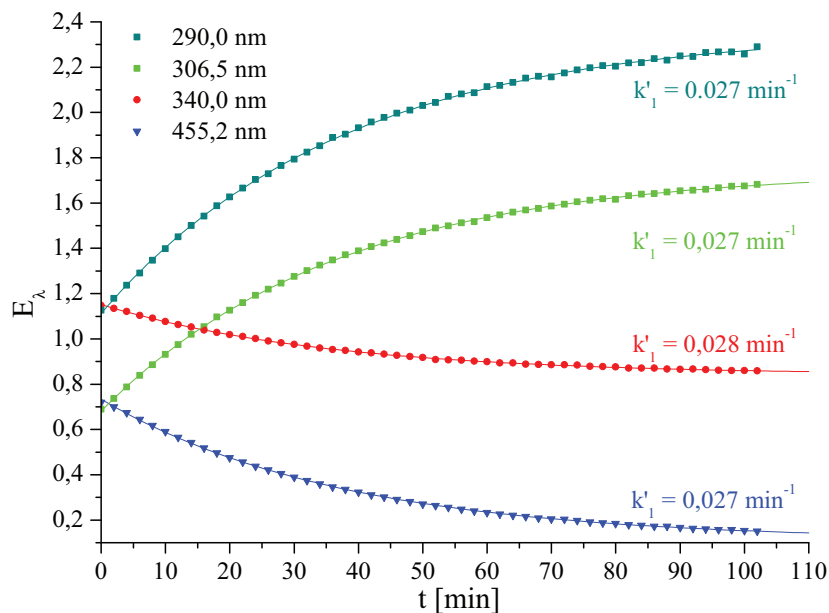
<sup>i</sup>Wenn  $k_1 \gg k_2$  baut sich sehr schnell eine Intermediatkonzentration auf, deren Abreaktion zu  $C$  dann die 1. Ordnung repräsentiert. Möglich ist jedoch auch der Fall, dass  $k_2 \gg k_1$  ist. In diesem Fall reagiert das Intermediat  $B$  sehr viel schneller ab als es gebildet wird, wodurch sich keine signifikante Konzentration aufbauen kann. Da nun der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, entspricht die 1. Ordnung dann genau diesem Schritt.

<sup>ii</sup>Der für jede einzelne Gerade beobachtete Achsenabschnitt enthält noch das Produkt aus  $k'_1$  und der Absorption zur Zeit  $t=\infty$ , woraus die unterschiedlichen Achsenabschnitte resultieren. Im Anhang, Abbildung B.1 befindet sich eine analoge Auftragung für eine Umstellung der Gleichung 2.2.

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe



**Abbildung 2.5:** Auftragung des Differentialquotienten  $dE_\lambda/dt$  gegen  $E_\lambda$  für das Reaktionsspektrum in Abbildung 2.3. Aus den gemittelten Anstiegen ergibt sich  $k'_1 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



**Abbildung 2.6:** Vergleich spektroskopischer (Punkte) und als Pseudo 1. Ordnung ausgeglichenener Werte (Linie) für ausgewählte Wellenlängen aus Abbildung 2.3.

2.6 dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, lassen sich die gemessenen spektroskopischen Werte ausgezeichnet durch eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben.

Während bei der bisherigen Quantifizierung der Pseudokonstante 1. Ordnung immer nur ausgewählte Wellenlängen verwendet wurden (Abbildungen 2.5 und 2.6), erlaubt die kommerziell erhältliche Software Specfit/32™<sup>79–82</sup> die Berechnung der Pseudokonstanten über die gesamte Absorptionsmatrix. Der dabei erhaltene Wert von  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  stimmt sehr gut mit den Werten aus der Linearisierung sowie denen der nicht-linearen Anpassung für einzelne Wellenlängen überein.

Gleichzeitig ist dieser Wert in etwa doppelt so groß wie der von *Heller et al.* orientierend mit  $k'_1 \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  für dasselbe System angegebene.<sup>86</sup> Als Ursache für die Unsicherheit der Angabe wird von den Autoren die lange Dauer der katalytischen Hydrierung unter Normaldruck mit Et-DuPhos als Liganden und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Registrierung des Wasserstoffverbrauches unter streng anaeroben Bedingungen verantwortlich gemacht.

Da die Hydrierung des  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  deutlich schneller ist,<sup>91</sup> wurde die vorgestellte UV-vis-spektroskopische Methode auch an diesem Beispiel nochmals überprüft. Mit Hilfe der stöchiometrischen UV-vis-spektroskopischen Methode ergab sich ein Wert von  $k'_1 = 1,17 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Die zum Et-DuPhos analogen graphischen Darstellungen sind bereits veröffentlicht<sup>91</sup> („Supporting Information“). Im Vergleich mit der katalytisch bestimmten Konstante (Tabelle 2.1) zeigt sich, dass die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur gering voneinander abweichen, was den Wert der neu entwickelten Methode unterstreicht bzw. bestätigt.

**Tabelle 2.1:** UV-vis-spektroskopisch mit Specfit/32™ ermittelte Pseudogeschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Zeiten bis zum praktisch kompletten Umsatz von stöchiometrischen COD-Hydrierungen in Methanol für die Liganden Me-DuPhos und Et-DuPhos im Vergleich mit den aus der katalytischen Hydrierung bestimmten Konstanten.

Ligand	Pseudogeschwindigkeitskonstante [ $\text{min}^{-1}$ ]		Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [min]	7fache Halbwertszeit [min] als 99,2 %iger Umsatz
	(katalyt. Hydrierung)	(UV-Vis)		
Me-DuPhos	$1,15 \cdot 10^{-1}$ Ref. <sup>91</sup>	$1,17 \cdot 10^{-1}$	5,9	42
Et-DuPhos	$\approx 1,3 \cdot 10^{-4}$ Ref. <sup>86</sup>	$2,7 \cdot 10^{-2}$	25,7	180

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die UV-vis-spektroskopische Verfolgung der stöchiometrischen Diolefinhydrierung eine neue und elegante Methode zur Bestimmung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten und damit zur Ermittlung von Vorhydrierzeiten für Präkatalysatoren des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  darstellt. Wie am Beispiel des  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  gezeigt werden konnte, eignet sie sich insbesondere für langsame Diolefinhydrierungen, für welche die katalytische Methode nur noch orientierende Werte liefern kann.

Es gibt darüberhinaus auch Liganden bei denen die Pseudogeschwindigkeitskonstanten so klein sind, dass für diese bislang noch keine Vorhydrierzeiten sicher bestimmt

werden konnten. Beispiele für diese Liganden sind DPPE und DIPAMP<sup>i</sup>. Deshalb soll im folgenden Kapitel gezeigt werden, ob die UV-vis-Spektroskopie auch zur Quantifizierung solch extrem langsamer Diolefinhydrierungen geeignet ist.

### 2.2.1. Die COD-Komplexe der Liganden DPPE und DIPAMP als Beispiele für langsame Diolefinhydrierungen

Das Problem der Bestimmung von sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten für die COD-Hydrierung von Präkatalysatoren liegt in der selbst für die stöchiometrische Hydrierung langen Reaktionsdauer. Dies ist besonders ungünstig, da die bei der Reaktion entstehenden Solvenskomplexe äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind. Auch Faktoren wie die Basisliniendrift des Spektrometers wirken sich bei zu langen Reaktionszeiten negativ aus.

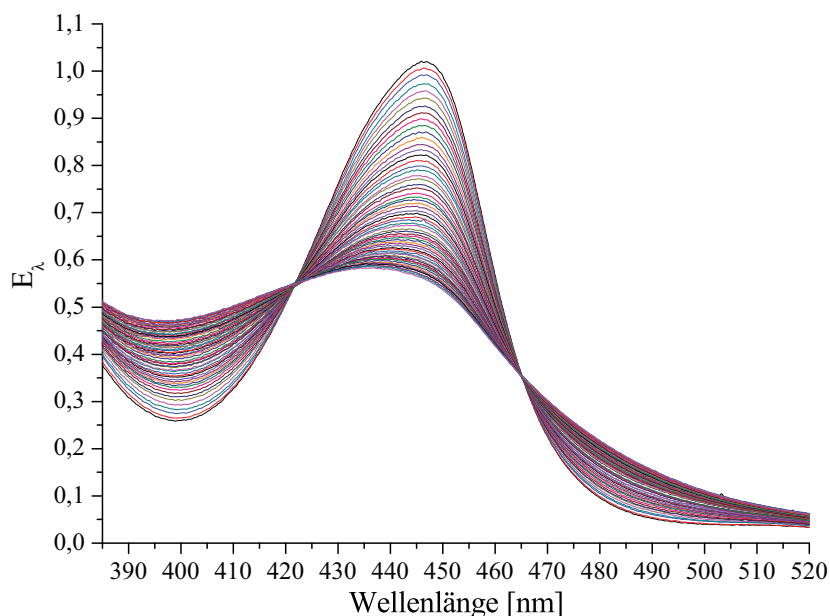
Die in Abbildung 2.2 dargestellte Reaktionssequenz bzw. ihre Reduzierung auf eine Pseudoreaktion 1. Ordnung ist prinzipiell auch für diese Liganden zu erwarten. Es sollten also auch hier isosbestische Punkte im Reaktionsspektrum sichtbar sein. Damit liefern diese isosbestischen Punkte im Prinzip aber auch die Möglichkeit, die Qualität der Messungen im Sinne oben genannter Einschränkungen sozusagen „online“ einzuschätzen. Sollten Sauerstoff- oder Wasserspuren, beispielsweise über die Schiffsverbindungen, in den Reaktor gelangen, so reagierten diese mit dem Rhodiumkatalysator zu Nebenprodukten ab und es dürften keine stabilen isosbestischen Punkte zu sehen sein.

Für die Dauer von 800 min (ca. 97 % Umsatz) wurde die isobare Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  unter Wasserstoffnormaldruck sowie einer Zykluszeit von 10 min UV-vis-spektroskopisch verfolgt. Das resultierende Reaktionsspektrum ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

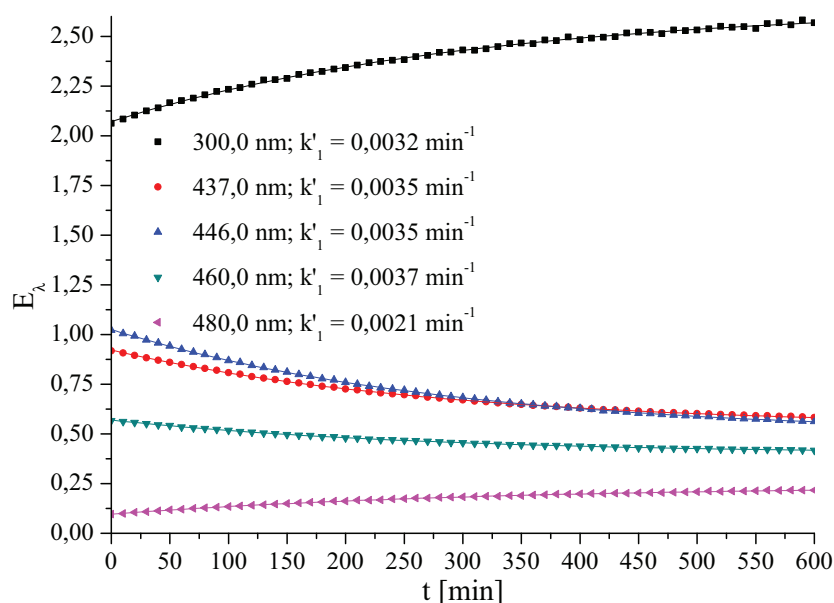
Im gemessenen Spektralbereich zeigen sich für das gesamte Reaktionsspektrum zwei isosbestische Punkte. Eine Auswertung über einen nichtlinearen Ausgleich für eine Pseudoreaktion 1. Ordnung (Gleichung 2.3) erlaubt die Berechnung der gewünschten Pseudogeschwindigkeitskonstanten (Abbildung 2.8).

---

<sup>i</sup>Für die Pseudogeschwindigkeitskonstante der COD-Hydrierung mit dem DPPE-Liganden existiert ein grober Schätzwert aus katalytischen Hydrierungen unter Druck.<sup>86</sup> Im Falle des DIPAMP-Liganden ist seit längerem bekannt, dass sich das COD nur sehr schwer abhydrieren lässt.<sup>30,96</sup>



**Abbildung 2.7:** Reaktionsspektrum für die stöchiometrische Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  mmol) in 45,0 ml Methanol unter Standardbedingungen, sowie einer Zykluszeit von 10 min.



**Abbildung 2.8:** Nichtlinearer Ausgleich der Absorptionen ausgewählter Wellenlängen  $E_\lambda(t)$  für die stöchiometrische Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  aus Abbildung 2.7.

Analog wurde mit dem Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  verfahren. Hier sind prinzipiell zwei isosbestische Punkte bei 416 und 459 nm sichtbar. Es ist jedoch anzumerken, dass der Punkt bei 416 nm über den gemessenen Reaktionszeitraum von 800



## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe

min (ca. 92 % Umsatz) nicht scharf ausgeprägt ist.<sup>35</sup> In Tabelle 2.2 sind die bestimmten Konstanten für die vermessenen Rhodiumkatalysatoren mit den Liganden DPPE und DIPAMP (Spektrum siehe Anhang, Abbildung B.2) dargestellt.

**Tabelle 2.2:** UV-vis-spektroskopisch mit Specfit/32™ ermittelte Pseudogeswindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Zeiten bis zum praktisch kompletten Umsatz von stöchiometrischen COD-Hydrierungen in Methanol für die Liganden DPPE und DIPAMP im Vergleich mit den aus der katalytischen Hydrierung bestimmten Konstanten.

Ligand	Pseudogeswindigkeitskonstante [min <sup>-1</sup> ]		Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [min]	7fache Halbwertszeit [min] als 99,2 %iger Umsatz
	(katalyt. Hydrierung)	(UV-Vis)		
DPPE	$2,0 - 3,5 \cdot 10^{-3}$ <sup>(a)</sup> <sup>86</sup>	$3,4 \cdot 10^{-3}$	204	1427 (24 h)
DIPAMP	/	$2,8 \cdot 10^{-3}$	256,7	1797 (30 h)

<sup>a</sup> im Autoklaven bestimmt

Die für den Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  ermittelte Pseudogeswindigkeitskonstante  $k'_1 = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  liegt im Bereich der bereits für diesen Rhodiumkomplex im Autoklaven bestimmten Konstanten ( $k'_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).<sup>86</sup> Rechnerisch folgt aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  eine Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 204 \text{ min}$ . Um einen Umsatz von 99,2 % des COD zu erreichen, muss der Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  also 24 Stunden unter Standardbedingungen hydriert werden. Noch länger, nämlich ca. 30 Stunden, muss der Rhodium-COD-Komplex mit dem DIPAMP-Liganden hydriert werden, um diesen praktisch vollständig in den Methanol-Solvenskomplex zu überführen.<sup>35</sup> Für eine Anwendung in der asymmetrischen Katalyse sind so lange Vorhydrierzeiten denkbar ungeeignet und es sollten deshalb die wesentlich schneller hydrierbaren NBD-Komplexe zum Einsatz kommen<sup>i</sup>.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die UV-vis-Spektroskopie, im Gegensatz zu anderen Methoden, zur Bestimmung von Vorhydrierzeiten für sehr langsame Diolefinhydrierungen gut geeignet ist. Dies konnte am Beispiel der kationischen Rhodiumkomplexe mit den Liganden DPPE und DIPAMP überzeugend gezeigt werden.

Neben den langsam verlaufenden Hydrierungen gibt es selbstverständlich auch sehr schnelle Diolefinhydrierungen. Solche schnellen Reaktionen resultieren häufig beim Einsatz von NBD als schützendes Diolefin im Präkatalysator. Es existieren aber auch einige COD geschützte Rhodiumkomplexe z. B. mit dem Liganden Tangphos sowie Proporphos-Derivate,<sup>93</sup> bei welchen die Diolefinhydrierung sehr schnell erfolgt.

Anhand solcher Beispiele sollte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls geprüft werden,

<sup>i</sup>Aus der angegebenen Pseudogeswindigkeitskonstanten<sup>86</sup> für den NBD-Komplex des DPPE ergibt sich aus der 7fachen Halbwertszeit für diesen Liganden eine Vorhydrierzeit von nur 2,4 s! Dies entspricht einem Verhältnis ( $k'_{\text{NBD}}/k'_{\text{COD}}$ ) von 5118. Ähnlich verhält es sich mit DIPAMP, für den NBD-Komplex resultiert eine Vorhydrierzeit von nur 4,6 s, was damit einem Faktor von 3200 entspricht!

Leider sind jedoch nicht alle NBD-Komplexe über längere Zeit stabil, auch nicht unter Argon.



ob sich die UV-vis-Spektroskopie als Methode zur Bestimmung von Vorhydrierzeiten auch für schnellere Diolefinhydrierungen eignet.

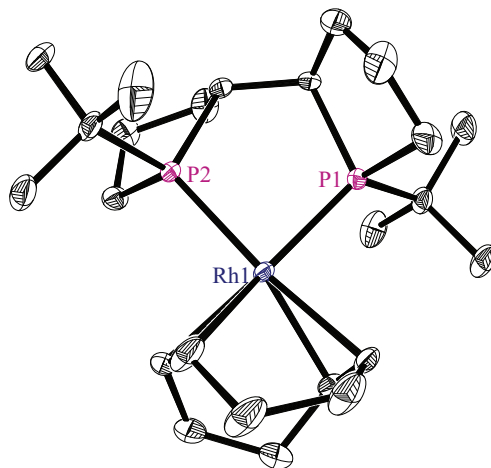
### 2.2.2. Der COD-Komplex des Tangphos-Liganden als Beispiel für schnellere Diolefinhydrierungen

Für die entsprechende Verfolgung schnellerer Diolefinhydrierungen gibt es prinzipiell zwei begrenzende Faktoren.

Da das Spektrometer einerseits ca. 2-4 min für die Registrierung eines Spektrums benötigt<sup>i</sup>, ist es mit dieser Technik nicht möglich, stöchiometrische Hydrierungen zu verfolgen, deren Halbwertszeit im Bereich weniger Minuten und kleiner liegt.

Andererseits muss durch die Arbeitstechnik gewährleistet sein, dass der Antransport des notwendigen Reaktionspartners Wasserstoff aus der Gasphase über die Phasengrenzfläche zum Katalysator in der Lösung schneller ist als die eigentliche Hydrierung. Ansonsten würden sich unerwünschte Diffusionseinflüsse bemerkbar machen. Dieses Problem wurde für Hydrierungen bereits ausführlich beschrieben und diskutiert.<sup>97,98</sup> Für die verwendete Hydrierapparatur konnte gezeigt werden, dass sich maximal Geschwindigkeiten von ca. 11 bis 12 ml/min ohne Diffusionseinfluss registrieren lassen.<sup>25</sup>

In Vorbereitung später ausgeführter komplexchemischer Untersuchungen war es notwendig, die Vorhydrierzeit für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  zu ermitteln. Dafür wurde zunächst der Komplex hergestellt und kristallin isoliert. Eine Charakterisierung dieser Einkristalle erfolgte durch NMR-Spektroskopie (siehe Anhang, Kapitel C.3) sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 2.9).

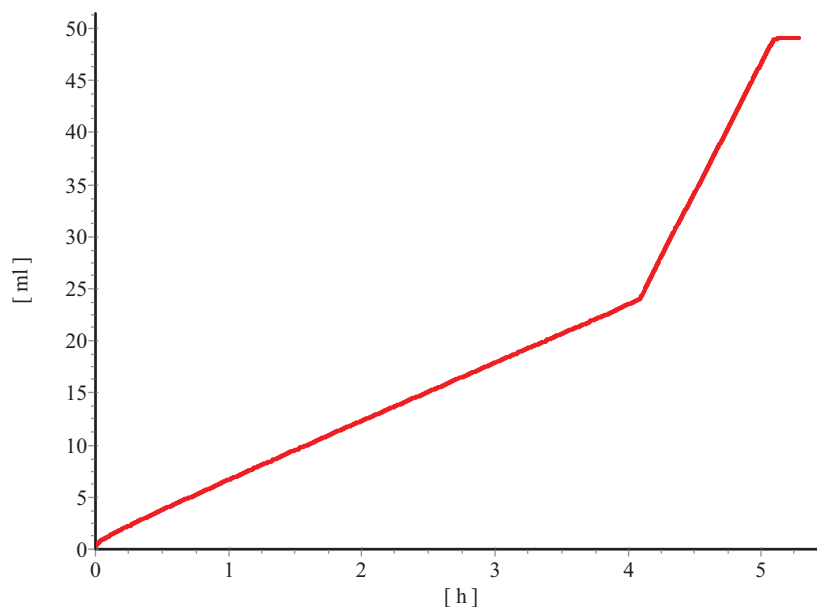


**Abbildung 2.9:** Molekülstruktur des Kations  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})]^+$ ; ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-P 2,299(1)-2,297(1); Rh-C(sp<sup>2</sup>) 2,208(5)-2,258(5); P-Rh-P 85,61(4).

<sup>i</sup>Das verwendete Spektrometer mit einem Gitter als Monochromator kann zu einem Zeitpunkt immer nur die Absorption bei genau einer Wellenlänge messen. Daher ist die Dauer für die Aufnahme eines Spektrums von Parametern wie dem Spektralbereich, der Spaltbreite und dem Vorschub abhängig.

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefinkomplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe

Die katalytische Hydrierung eines hundertfachen COD-Überschusses (Abbildung 2.10) führte zu einer Pseudogeschwindigkeitskonstante von  $k'_1 = 3,71 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Diese Geschwindigkeitskonstante führt zu einer Halbwertszeit von nur 1,8 min, was etwa der Zeit für die Registrierung eines Spektrums entspricht. Damit ist dieses System geeignet, um die methodischen Grenzen der UV-vis-spektroskopischen Verfolgung stöchiometrischer Diolefinhydrierungen zu testen. Die Richtigkeit der ermittelten Pseu-



**Abbildung 2.10:** Wasserstoffaufnahmekurve für die katalytische Hydrierung von 1,0 mmol COD mit dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  unter Standardbedingungen.

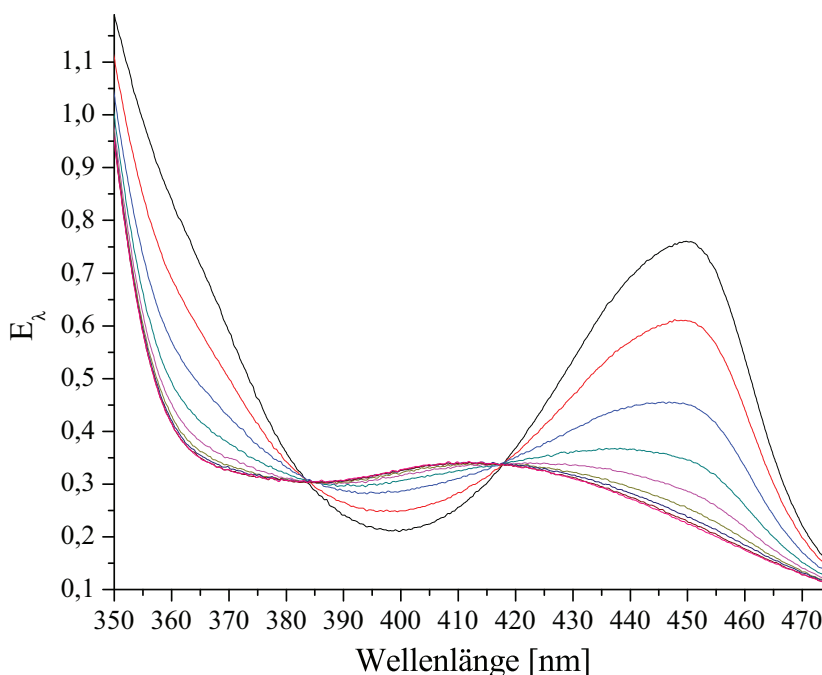
dogeschwindigkeitskonstante lässt sich mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie prüfen.<sup>91</sup> Dafür wurde die stöchiometrische Hydrierung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  nach bereits 6,2 min abgebrochen, wonach rechnerisch noch 10 % des COD-Komplexes neben 90 % des Solvenskomplex im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum zu detektieren sein sollten. Das entsprechende  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist im Anhang, Abbildung B.3, dargestellt. Es finden sich neben 95 % Solvenskomplex aber praktisch nur noch 5 % des noch nicht hydrierten COD-Komplexes in Lösung. Als Ursache für den relativ großen Fehler ist zu nennen, dass der mehrfach notwendige Austausch des reaktiven Wasserstoffes gegen das inerte Argon nach Abschluss der Vorhydrierzeit nicht schnell genug zu realisieren und die Hydrierung deshalb nicht augenblicklich abubrechen ist. Prinzipiell wurde die Erwartung jedoch bestätigt.

Wie auch bei den langsamen Diolefinhydrierungen ist die in Abbildung 2.2 dargestellte Reaktionssequenz gültig und daher sollten im UV-vis-Reaktionsspektrum der stöchiometrischen Diolefinhydrierung unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit isobestische Punkte sichtbar sein<sup>ii</sup>. Für den Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$

<sup>i</sup>Dies ist der Durchschnittswert dreier Einzelmessungen, deren Reproduzierbarkeit<sup>91</sup> im üblichen Rahmen liegt (jeweils 0,387; 0,385; 0,343  $\text{min}^{-1}$ ).

<sup>ii</sup>Selbst bei reiner Diffusion des Wasserstoff zum Katalysator, d. h. ohne Rühren der Reaktionslösung, sind isobestische Punkte zu erwarten.

wurde die Diolefinhydrierung mit einer Zykluszeit von 110 s unter Standardbedingungen vermessen. Das zugehörige Reaktionsspektrum ist in Abbildung 2.11 dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Reaktionsspektrum für die stöchiometrische COD-Hydrierung des  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ . Die Spektren sind mit einem Intervall von 110 s unter Standardbedingungen registriert worden.

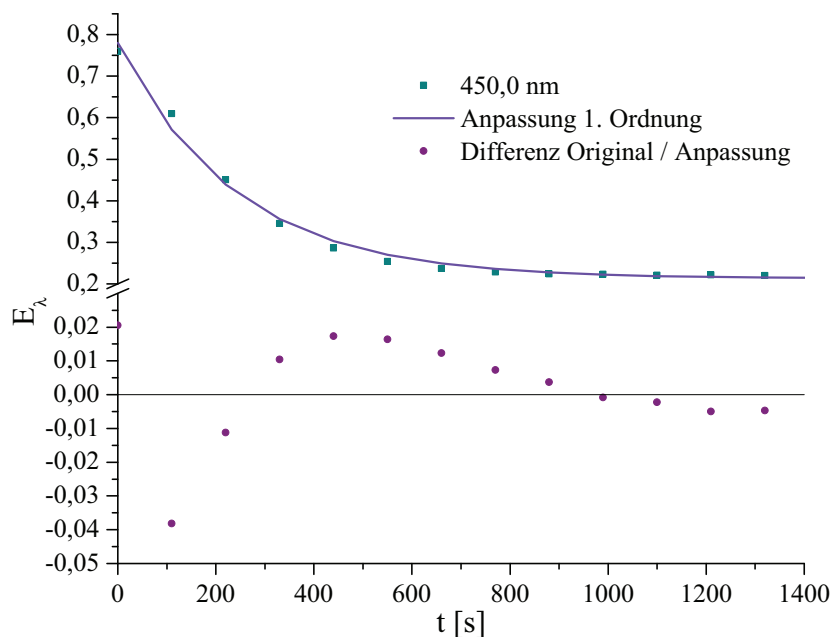
Wie erwartet sind im Reaktionsspektrum isosbestische Punkte klar zu erkennen. Damit ist die angenommene Reaktionssequenz bestätigt<sup>i</sup> und es kann wie in den vorangegangenen Beispielen ein nichtlinearer Ausgleich (Gleichung 2.3) für eine Pseudoreaktion 1. Ordnung durchgeführt werden. Abbildung 2.12 zeigt dies beispielhaft für die charakteristische Wellenlänge von 450,0 nm (Maximum).

Die Absorptionen lassen sich zwar scheinbar als Reaktion 1. Ordnung anpassen, eine sorgfältigere Betrachtung zeigt jedoch, dass dies nicht für den gesamten Kurvenverlauf sinnvoll ist. Bei der Auftragung der Differenzen zwischen den Originaldaten sowie den ausgeglichenen Werten (Abbildung 2.12, unten) sind dann auch deutlich systematische Abweichungen besonders im Anfangsbereich zu erkennen.

Eine Linearisierung erlaubt einen sehr viel genaueren Blick auf die Zusammenhänge. Deshalb wurde für ausgewählte Wellenlängen eine *Guggenheim*-Auftragung<sup>65,99</sup> als Linearisierung einer Reaktion 1. Ordnung für die äquidistanten Messwerte durchgeführt (Gleichung 2.4, Abbildung 2.13). Diese Auftragung ist bekanntermaßen sehr empfindlich

<sup>i</sup>Abbildung 2.10 ist überdies zu entnehmen, dass der zweite Schritt der Diolefinhydrierung schneller als der erste ist, also die zu erwartende Folgereaktion nach Abbildung 2.2 ohnehin in eine Reaktion 1. Ordnung übergehen muss.

## 2. Kationische Rhodium(bisphosphan)-diolefin-komplexe - Überführung der Präkatalysatoren in die katalytisch aktiven Solvenskomplexe



**Abbildung 2.12:** Absorption  $E_{\lambda}(t)$  der charakteristischen Wellenlänge 450 nm aus dem Reaktionsspektrum in Abbildung 2.11 (cyan) und dem nichtlinearen Ausgleich nach Gleichung 2.3 (lila). Die Differenzen zwischen Original und Anpassung sind unten dargestellt (rosa).

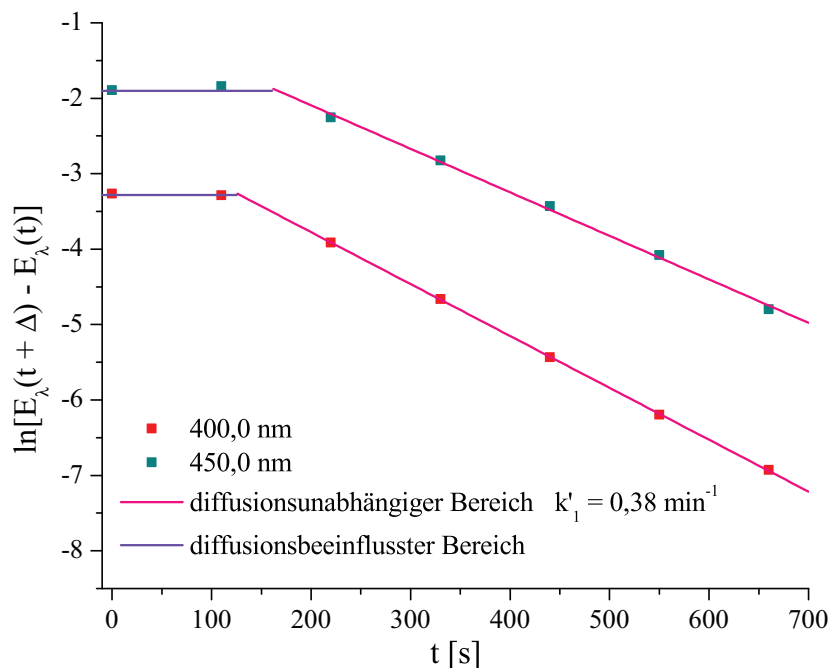
gegenüber systematischen Abweichungen im Anfangsbereich.<sup>93</sup>

$$\ln [E_{\lambda}(t + \Delta) - E_{\lambda}(t)] = -k_1 \cdot t + \ln [(E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot (e^{-k_1 \cdot \Delta t} - 1)] \quad (2.4)$$

Die Ergebnisse der Linearisierung bestätigen die systematischen Abweichungen zu Beginn der Reaktion, in dem die Pseudoreaktion 1. Ordnung naturgemäß am schnellsten ist. Die Ursachen dieser Abweichungen sind also offensichtlich Störungen durch Diffusionseinfluss. Vernachlässigt man diesen höchstwahrscheinlich diffusionsbeeinflussten Anfang in der Auswertung, zeigt sich, dass die aus dem Anstieg der restlichen Differenzen (rote Linie in Abbildung 2.13) ermittelte Pseudogeschwindigkeitskonstante von  $k'_1 = 3,8 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  sehr gut mit der katalytisch bestimmten Konstante von  $k'_1 = 3,7 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  übereinstimmt.

Es lässt sich feststellen, dass die UV-vis-Spektroskopie in Verbindung mit dem verwendeten Versuchsaufbau nur eingeschränkt geeignet ist, isobare Hydrierungen mit einer Halbwertszeit von kleiner als  $\tau_{1/2} = 2,0 \text{ min}$  zu quantifizieren.

Betrachtet man den Reaktor, in welchem die Messungen durchgeführt wurden, zeigt sich, dass es dessen Geometrie in Kombination mit der Größe sowie der maximalen Drehzahl des Rührers bei höheren Reaktionsgeschwindigkeiten offensichtlich nicht zulassen, einen effektiven Übergang von atmosphärischem Wasserstoff in die flüssige Phase zu gewährleisten. Es bildet sich dann ein Konzentrationsgefälle an physikalisch gelöstem Wasserstoff mit steigenden Konzentrationen von unten nach oben in der Lösung aus. Dies hat zur Folge, dass dem sich im unteren Bereich befindlichen



**Abbildung 2.13:** Linearisierung für die COD-Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  nach Guggenheim für die Absorptionen der Wellenlängen 400,0 und 450,0 nm.

$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  eine geringere Menge an Wasserstoff zur Verfügung steht und dementsprechend weniger Präkatalysator pro Zeiteinheit umgesetzt wird. Es resultiert also für die nichtlineare Anpassung eine zu kleine Pseudokonstante mit einem Wert von „ $k'_1 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ “ (Abbildung 2.12).

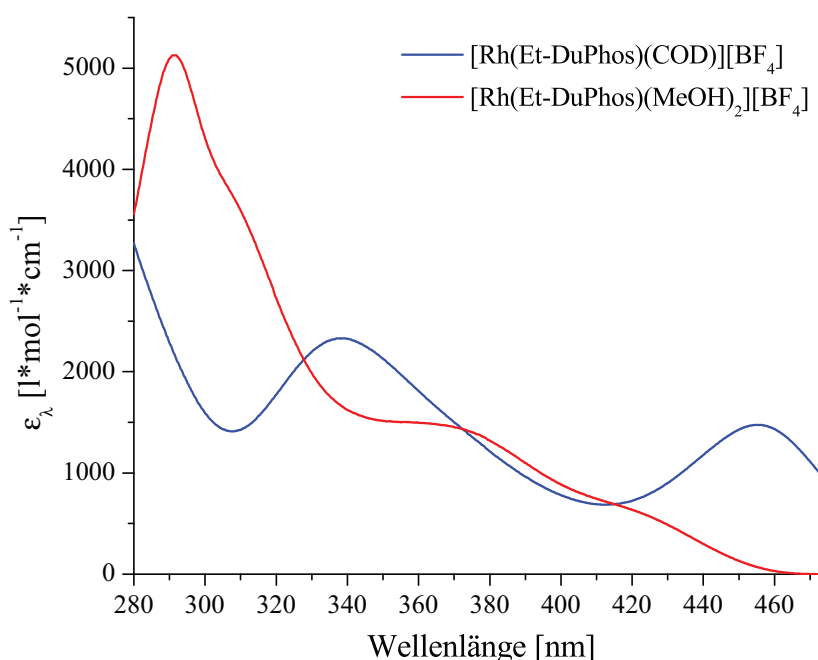
In der Auftragung nach *Guggenheim* (Abbildung 2.13) ist zu sehen, dass die Reaktion ab etwa 150 Sekunden<sup>i</sup> nicht mehr diffusionsbeeinflusst ist. Damit stellt die dazugehörige Reaktionsgeschwindigkeit unter Standardbedingungen in etwa die maximal ohne Diffusionseinfluss messbare Reaktionsgeschwindigkeit dar. Aus den üblichen Standardbedingungen, d. h. der verwendeten Menge Rhodiumkomplex von  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ , ergibt sich somit als grobe Abschätzung eine unter den konkreten Versuchsbedingungen maximal messbare Pseudogeschwindigkeitskonstante von etwa  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Bei größeren Geschwindigkeitskonstanten ist trotz isosbestischer Punkte mit Verfälschungen durch Diffusionseinfluss für die verwendete Versuchsanordnung zu rechnen.

<sup>i</sup>Durch die wenigen Datenpunkte mit einem relativ großen Intervall (110 s) kann der Zeitpunkt des Überganges von der diffusionskontrollierten zur kinetischen Reaktion nicht exakt festgestellt werden.

## 2.3. Auswertung der stöchiometrischen Diolefinhydrierungen mit Hilfe der Reinkomponentenanalyse

Die Leistungsfähigkeit der in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Reinkomponentenanalyse (Faktoranalyse), also der voraussetzungsfreien Auswertung der gemessenen Reaktionsspektren, sollte zunächst an möglichst einfachen Beispielen getestet werden. Die beschriebenen Diolefinhydrierungen sind für diesen Zweck sehr gut geeignet, da sie zum einen irreversibel verlaufen und sich zum anderen lediglich zwei absorbierende Spezies (COD-Komplex und Solvenskomplex) in Lösung befinden.

Am Beispiel der Diolefinhydrierung des  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  (Spektrum in Abbildung 2.3) wurde mit Hilfe des Programms „PCD“ eine Faktoranalyse durchgeführt. Die berechneten molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda,i}$  für den COD-Komplex und den Solvenskomplex sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

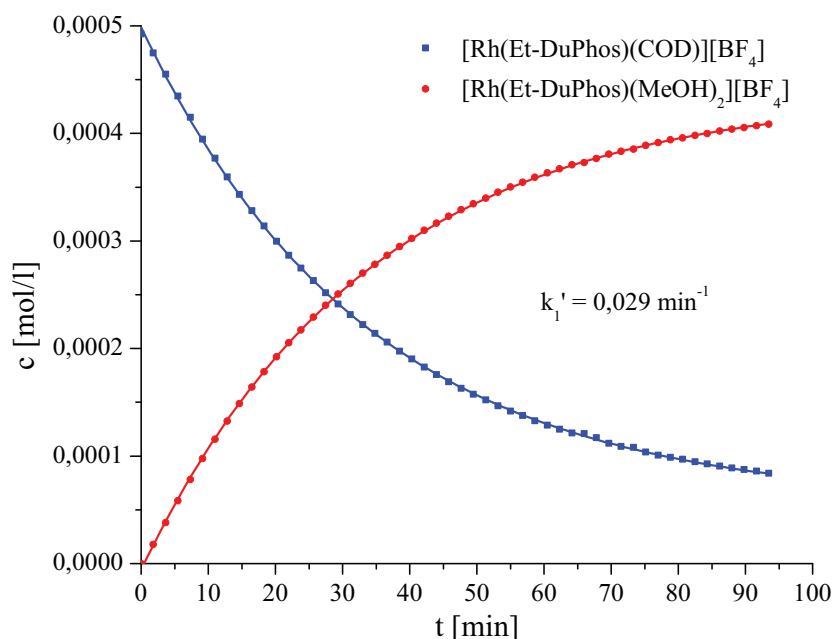


**Abbildung 2.14:** Mit „PCD“ errechnete Reinkomponentenspektren des Reaktionsspektrums aus Abbildung 2.3. Es sind die berechneten molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda,i}$  als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass die isobestischen Punkte des Reaktionsspektrums in Abbildung 2.3 bei 327,4 nm, 374 nm und 415,5 nm exakt mit den Schnittpunkten der beiden errechneten Einzelkomponentenspektren übereinstimmen. Dies spricht für eine erfolgreiche Faktorisierung der Absorptionsmatrix.

Da die Extinktionskoeffizienten beider Spezies nun bekannt sind, wurden mit diesen die Konzentrationsvektoren aus der Absorptionsmatrix errechnet. Für beide Spezies sind diese in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 2.15 dargestellt.

Die Berechnung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten aus diesen mit dem Pro-



**Abbildung 2.15:** Mit den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda,i}$  aus der Absorptionsmatrix errechnete Einzelkonzentrationen  $[A]_i$  (Punkte) und ein nichtlinearer Ausgleich für eine Pseudoreaktion 1. Ordnung (durchgezogener Kurvenverlauf).

gramm „PCD“ generierten Konzentration-Zeit-Daten erfolgte über einen nichtlinearen Ausgleich nach Gleichung 2.5 für eine Reaktion 1. Ordnung<sup>100</sup> und ist in Abbildung 2.15 durch einen durchgezogenen Kurvenverlauf dargestellt.

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{(-kt)} \quad (2.5)$$

Wie zu sehen ist, entspricht die auf diesem Weg berechnete Konstante von  $k'_1 = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dem aus der Auswertung der gesamten experimentellen Absorptionsmatrix mit dem Programm Specfit/32<sup>TM</sup> erhaltenen Wert von  $k'_1 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (vergleiche Tabelle 2.1). Dieses positive Ergebnis belegt die Leistungsfähigkeit der Methode der mathematischen Hauptkomponentenanalyse ohne weitere Voraussetzung für die kinetische Auswertung UV-vis-spektroskopischer Daten, zumindest für die stöchiometrische Diolefinhydrierung.

## 2.4. Zusammenfassung

Die Bestimmung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die stöchiometrische Hydrierung der Diolefine in Präkatalysatoren vom Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{[Anion]}$  mit der UV-vis-Spektroskopie wurde als eine Alternative zur katalytischen Hydrierung methodisch entwickelt und erfolgreich getestet.

Am Beispiel des  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  wurde das angenommene Modell einer irreversiblen Pseudoreaktion 1. Ordnung verifiziert. Neben der Bestimmung der

Pseudogeschwindigkeitskonstante durch die direkte Verwendung der Absorptions-Zeit-Matrix konnte für dieses Beispiel weiterhin die annahme- und voraussetzungsfreie Methode der Hauptkomponentenzerlegung durch Faktoranalyse für die Bestimmung kinetischer Konstanten erfolgreich geprüft werden.

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass die UV-vis-Spektroskopie besonders für die stöchiometrische Verfolgung langsamer Diolefinhydrierungen sehr geeignet ist. So konnten auf diesem Wege für die Präkatalysatoren  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  Pseudogeschwindigkeitskonstanten erstmals sicher bestimmt werden, da aufgrund der langen Reaktionsdauer eine Bestimmung auf anderem Wege bisher nicht zugänglich war.

Während bei den langsamen Diolefinhydrierungen die lange Reaktionsdauer das eigentliche Problem darstellt, ist die „Bereitstellung“ des Wasserstoffes das Problem bei sehr schnellen Hydrierungen. Es konnte am Beispiel des  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  gezeigt werden, dass eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante UV-vis-spektroskopisch zwar prinzipiell gerade noch möglich ist, jedoch der Diffusionseinfluss die Auswertung systematisch verfälscht. Aus den Messungen lässt sich abschätzen, dass sich Pseudogeschwindigkeitskonstanten, die deutlich größer als  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  sind, mit der entwickelten Methode und der zur Verfügung stehenden apparativen Lösung nicht mehr sinnvoll bestimmen lassen.



# 3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe

## 3.1. Einführung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Quantifizierung von Diolefinhydrierungen für Präkatalysatoren des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie vorgestellt. Ziel einer Vorhydrierung ist es, den eigentlich aktiven Katalysator, den Solvenskomplex, zu generieren. Dabei wurde stets Methanol als Lösungsmittel und damit auch als koordinierendes Molekül zur Stabilisierung des nach der Hydrierung generierten Rumpfkompleses „ $[\text{Rh}(\text{PP}^*)]^+$ “ verwendet. Analoge Komplexe, die im Falle  $\text{C}_2$ -symmetrischer Bisphosphanliganden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch ein Dublett charakterisiert sind, bilden sich auch mit Tetrahydrofuran, Ethanol und Propylencarbonat. Im Falle des BINAP-Liganden ist es sogar gelungen, Solvenskomplexe mit den Lösungsmittelmolekülen Methanol, Tetrahydrofuran und Aceton zu kristallisieren und durch Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.<sup>92,101</sup>

Wird anstelle dieser koordinierenden ein aromatisches Lösungsmittel verwendet, können über den Phenylring gebundene Aromatenkomplexe entstehen. Solche Rhodiumaromatenkomplexe sind seit längerem in der Literatur bekannt.<sup>102–106</sup> Leider existieren jedoch nur sehr wenige Angaben zur Stabilität solcher Komplexe.

In den bislang drei Arbeiten zu diesem Thema wurden von *Halpern et al.* mit dem achiralen, chelatisierenden Liganden DPPE Stabilitätskonstanten für verschiedene Aromaten, unter anderem für Benzol (18 l/mol), Toluol (97 l/mol) und Xylol<sup>i</sup> (500 l/mol), bestimmt.<sup>103–105</sup>

Dabei ist die Kenntnis solcher Stabilitäten von großer Bedeutung, um bereits im Voraus die negative Beeinflussung der Aktivität, z. B. in einer asymmetrischen Hydrierung, ausreichend abschätzen zu können. Im Folgenden soll deshalb die Relevanz von Stabilitätskonstanten während der asymmetrischen Hydrierung eines geeigneten Substrates an einem Beispiel verdeutlicht werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch wie die entsprechenden Komplexe über Gleichgewichte miteinander in Verbindung stehen. Der Abbildung 3.1 ist zu entnehmen, dass je mehr Rhodium in Form eines Aromatenkomplexes gebunden ist, desto weniger steht für die Hydrierung des prochiralen Olefins zur Verfügung. Dabei ist offensichtlich, dass eine Inhibierung der gewünschten Hydrierung abhängig von den beiden Stabilitätskonstanten  $K_{\text{Substrat}}$  und  $K_{\text{Aromat}}$  sowie dem Verhältnis von Substrat zu Aromat ist.

Sind die beiden Stabilitätskonstanten bekannt, ist es möglich nach Gleichung 3.1 (Ableitung im Anhang A; Kapitel A.3) die Konzentration für beide Komplexe anhand der konkreten experimentellen Bedingungen zu berechnen und damit eine genauere

<sup>i</sup>*Halpern* und seine Mitarbeiter unterscheiden nicht zwischen den drei möglichen Isomeren.

### 3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe



**Abbildung 3.1:** Gleichgewichte während der asymmetrischen Hydrierung in einem Alkohol-/Aromatengemisch, am Beispiel des Liganden DPPE.<sup>i</sup>

Vorstellung über den Anteil des Aromatenkomplexes an der Rhodiumgesamtkonzentration und der damit zu erwartenden Inhibierung zu erhalten.

$$[\text{Rh}_{\text{Aromat}}] = \frac{[\text{Rh}_0]}{\left( \frac{K_{\text{Substrat}}}{K_{\text{Aromat}}} \cdot \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Aromat}]} \right) + 1} \quad (3.1)$$

Für die Berechnung der jeweiligen Anteile an der Rhodiumgesamtkonzentration wird also sowohl eine Stabilitätskonstante für den Komplex mit dem Substrat als auch mit dem Aromaten benötigt. Von *Halpern et al.* ist für den Katalysator-Substrat-Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{AMe})][\text{BF}_4]$  eine Stabilitätskonstante von  $K_{\text{AMe}} = 5300 \text{ l/mol}$  in Methanol angegeben.<sup>107</sup> Mit diesem Wert und den ebenfalls für den Liganden DPPE bekannten Daten zur Stabilität einiger Aromatenkomplexe wurden für ausgewählte Aromaten die relevanten Konzentrationen unter Standardbedingungen für beide Rhodiumkomplexe berechnet (Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1:** Konzentrationen des Aromaten- sowie des Katalysator-Substrat-Komplexes für das Rhodium-DPPE-System anhand der bekannten Stabilitätskonstanten  $K_{\text{AMe}} = 5300 \text{ l/mol}$ ,<sup>107</sup>  $K_{\text{Toluol}} = 97 \text{ l/mol}$ ,  $K_{\text{Xylol}} = 500 \text{ l/mol}$  und  $K_{\text{Benzol}} = 18 \text{ l/mol}$  (alle<sup>103</sup>) unter Standardbedingungen (1 mmol AMe).

Aromat		Methanol	Rh <sub>Aromat</sub> [mol/l]	Rh <sub>AMe</sub> [mol/l]	proz. Anteil Rh <sub>Aromat</sub>
Toluol	1 ml	14 ml	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	14,7 %
Benzol	15 ml	0 ml	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	36,4 %
Toluol	15 ml	0 ml	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	72,7 %
Xylol	15 ml	0 ml	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	92,4 %

Die Berechnungen zeigen, dass trotz eines Verhältnisses von 54,6 der Stabilitätskonstante des Katalysator-Substrat-Komplexes gegenüber der des Toluolkomplexes bereits nach der Zugabe von nur 1 ml Toluol zu 14 ml Methanol ca. 15 % des eingesetzten Rhodiums in Form von inaktivem Aromatenkomplex vorliegen. Wird Toluol gar als Lösungsmittel verwendet, ist im Prinzip sogar von einer Desaktivierung von  $\approx 3/4$  des eingesetzten Rhodium für die asymmetrischen Hydrierung zu rechnen. Selbst wenn als Lösungsmittel das weniger gut komplexierende Benzol verwendet würde, wären immerhin noch etwa 36 % des eingesetzten Rhodiums in Form des Benzolkomplexes gebunden. Von einer praktisch fast vollständigen Inhibierung ist bei Einsatz von Xylol als Lösungsmittel für

<sup>i</sup>Solche Lösungsmittelgemische sind anfänglich häufig für die asymmetrische Hydrierung eingesetzt worden.<sup>108</sup>

die Hydrierung des AMe mit dem Rhodium-DPPE-Komplex auszugehen. Dabei sind Hydrierungen in aromatischen Lösungsmitteln keinesfalls selten, wie in den folgenden, willkürlich gewählten Referenzen gezeigt.<sup>109–113</sup>

Folgerichtig sind in der Literatur Inhibierungen durch aromatische Lösungsmittel auch bereits beobachtet worden.<sup>114</sup> So zeigen *Burk et al.* dass die Hydrierung von  $\alpha$ -Benzoyloxycrotonsäureethylester mit dem eigentlich sehr aktiven Et-DuPhos-Komplex in Benzol nicht abläuft, während in nicht aromatischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ethylacetat oder Dichlormethan hohe Aktivitäten und Selektivitäten zu verzeichnen waren.<sup>114</sup> In  $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen wurde der vermutete, desaktivierende Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{OTf}]$  als Dublett ( $\delta 95,4$  ppm,  $J_{\text{Rh-P}} = 204$  Hz) detektiert. *Heller et al.* konnten diesen Komplex sogar als Einkristall isolieren und eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchführen.<sup>115</sup> Die Stabilitätskonstante dieses Komplexes muss also nach den oben geschilderten Ergebnissen sehr groß sein.

Der desaktivierende Effekt von Aromaten während einer asymmetrischen Hydrierung zeigt sich auch in einem Beispiel von *Heller et al.* Während der Hydrierung mit dem bekannten  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  in Methanol liegt aufgrund der großen Stabilität des Katalysator-Substrat-Komplexes mit  $(Z)$ - $\beta$ -(*N*-Acetyl)aminocrotonsäuremethylester das Gleichgewicht zwischen dem Solvenskomplex und dem Substratkomplex auf Seiten des Letzteren. Doch bereits die Zugabe von nur 0,28 mmol *p*-Xylol zu der Lösung von 0,01 mmol Rhodiumkatalysator und 1,0 mmol des Substrates führt zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität, was auf die Bildung eines für die asymmetrische Hydrierung inaktiven Aromatenkomplexes zurückzuführen war, wie anschließende  $^{103}\text{Rh}$ -NMR Experimente zeigten.<sup>115</sup>

An dieser Stelle soll aber darauf hingewiesen werden, dass die tatsächliche Inhibierung nicht nur von der Stabilität des Aromatenkomplexes sondern auch von der Stabilität des Katalysator-Substrat-Komplexes abhängig ist. So zeigten *Burk et al.*, dass die Zugabe von AMe zu einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{OTf}]$  im nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan zum Katalysator-Substrat-Komplex neben freiem Benzol führt.<sup>114</sup> Dementsprechend sind asymmetrische Hydrierungen prinzipiell natürlich auch in aromatischen Lösungsmitteln möglich.<sup>109–113</sup>

Während Aromaten wie Benzol oder Toluol nicht mit kationischen Rhodiumkomplexen unter Standardbedingungen hydrierbar sind, wurde von *Halpern et al.* erstmals die Hydrierung von Anthracen und Derivaten, sowie Naphtalin mit dem Rhodium-DPPE System erfolgreich durchgeführt.<sup>105</sup> Aromatenkomplexe mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sind also zweifelsfrei auch als Katalysator-Substrat-Komplexe im Sinne einer Zwischenstufe im Zyklus der homogen katalysierten Hydrierung solcher Substrate anzusehen.

Schlussfolgernd lässt sich also feststellen, dass die Kenntnis der Stabilitäten von  $\eta^6$ -Aromatenkomplexen wichtig für die Aktivität in der homogenen Katalyse ist. Weil jedoch nur wenige Informationen zur Stabilität von Rhodium(I)- $\eta^6$ -Aromatenkomplexen in der Literatur existieren,<sup>103–105</sup> sollen in dieser Arbeit Stabilitätskonstanten ermittelt und die Quantifizierung der Reaktion von Solvenskomplexen mit Aromaten UV-vis-spektroskopisch untersucht werden.

## 3.2. Darstellung und Charakterisierung von Rhodiumaromatenkomplexen

Um zunächst eine allgemeine Übersicht zur Stabilität verschiedenster Aromatenkomplexe zu erlangen, sollten diese in kristalliner Form gewonnen werden. Wenn aus einem Gemisch von Solvenskomplex und Aromatenkomplex der letztere auskristallisiert, so ist dies ein Hinweis auf die große Stabilität  $\eta^6$ -gebundener Aromatenkomplexe. In der Literatur sind bislang nur wenige Kristallstrukturen mit einem chiralen Bisphosphan wie z. B.  $(1R,2R)$ -*trans*-1,2-Bis((diphenylphosphanyl)methyl)cyclobutanrhodium(I) beschrieben.<sup>115,116</sup>

Die Darstellung weiterer analoger Komplexe in kristalliner Form gelang dabei auf folgendem Weg: Zunächst wurde aus einem entsprechenden COD-Komplex (in der Regel 0,06 mmol) mit den bekannten, bzw. in Kapitel 2 bestimmten Vorhydrierzeiten der Solvenskomplex in etwa 1 ml Methanol generiert. Anschließend wurde der Aromat in einem deutlichen Überschuß zur Lösung gegeben und gerührt. Durch Überschichten der Lösung mit Diethylether oder Tertiärbutylmethylether fiel der Aromatenkomplex in kristalliner Form aus. Dieses Verfahren war für 10 der 11 in den folgenden Kapiteln vorgestellten Molekülstrukturen erfolgreich.

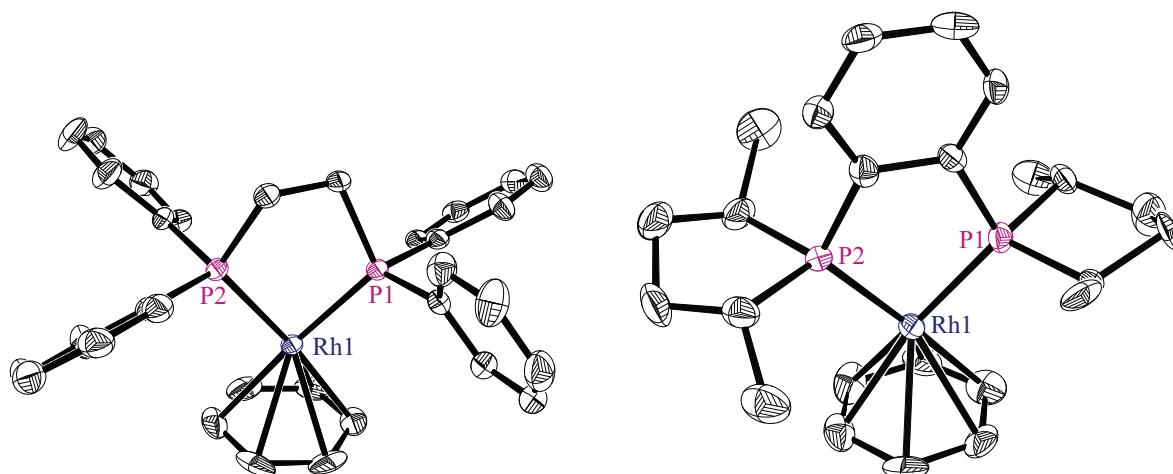
In den meisten Fällen war es dann möglich einen geeigneten Einkristall mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse erfolgt in den kommenden drei Abschnitten geordnet nach dem jeweils koordinierenden Aromaten.

### 3.2.1. Benzolkomplexe

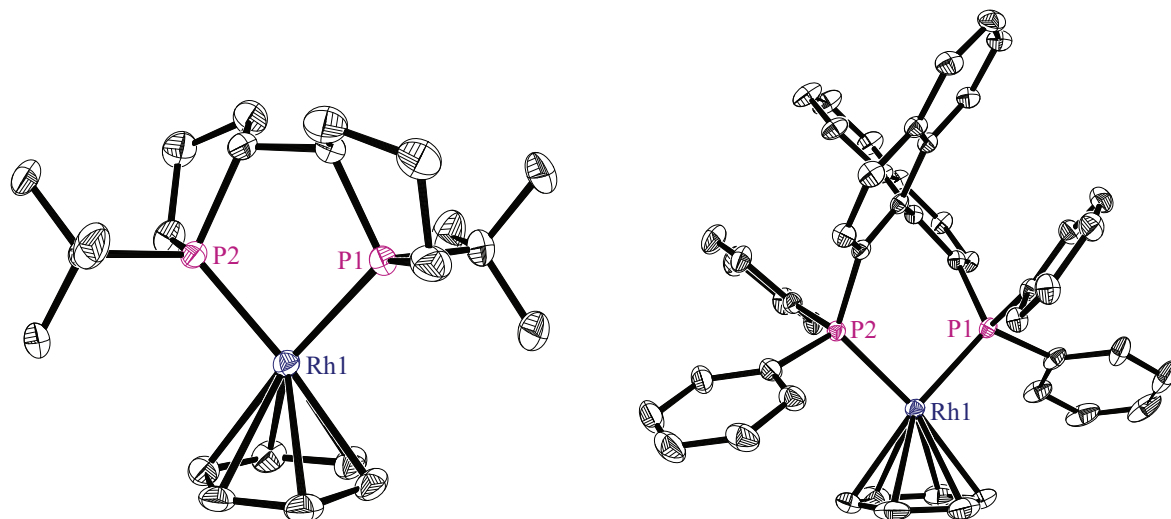
Konkret ließen sich Benzolkomplexe mit den Liganden DPPE,  $(R,R)$ -Me-DuPhos,  $(S,S,R,R)$ -Tangphos und  $(R)$ -BINAP durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisieren. Deren Kationen sind jeweils in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt.

Die Abstände und Winkel der abgebildeten Benzolkomplexe unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der von *Heller et al.*<sup>115</sup> z. B. für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})-\eta^6\text{-Benzol}][\text{BF}_4]$  angegebenen Werten (siehe auch Tabelle 3.2). Auch untereinander sind die Abstände Rhodium-Phosphor und Rhodium- $\eta^6$ -Kohlenstoff aller Strukturen sehr ähnlich.

Für den 7-Ring-Chelatliganden BINAP wird im Vergleich zu den Komplexen mit den 5-Ring-Chelatliganden eine Aufweitung des Phosphor-Rhodium-Phosphor Winkels („Bißwinkel“)<sup>117–121</sup> auf  $89,9^\circ$  beobachtet. Dieser Effekt steht allerdings im Einklang mit den Werten anderer bereits bekannter Komplexe des BINAP wie z. B. dem  $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  ( $\angle$  Phosphor-Rhodium-Phosphor =  $90,3^\circ$ ).<sup>92,122</sup> Für alle bis zum Jahr 2004 in der „Cambridge Structural Database“ erfassten Rhodiumkomplexe mit 5-Ring-Bisphosphanliganden wurde dagegen ein Durchschnitts-„Bißwinkel“ von  $84,7^\circ$  angegeben.<sup>123</sup>



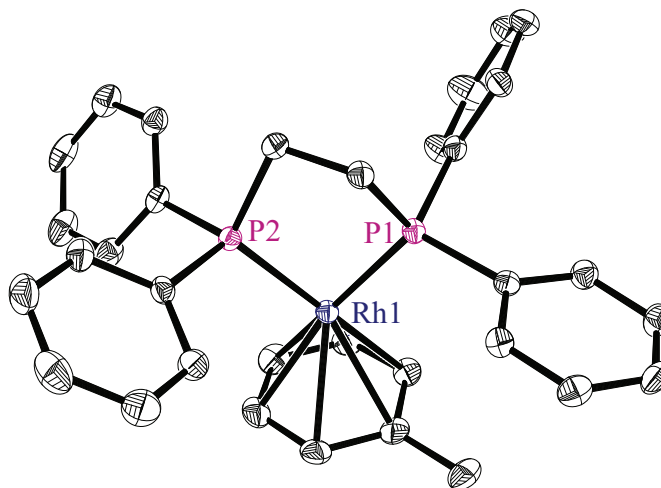
**Abbildung 3.2:** Molekülstruktur der Kationen vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Benzol})]^+$  mit  $\text{PP}^* = \text{DPPE}$  (links) und  $(R,R)\text{-Me-DuPhos}$  (rechts); ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel der  $\eta^6\text{-Benzol}$ -Komplexe sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.



**Abbildung 3.3:** Molekülstruktur der Kationen vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Benzol})]^+$  mit  $\text{PP}^* = (S,S,R,R)\text{-Tangphos}$  (links),  $(R)\text{-BINAP}$  (rechts); ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel der  $\eta^6\text{-Benzol}$ -Komplexe sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

#### 3.2.2. Toluolkomplexe

Mit den Liganden DPPE, (*S,S*)-DIOP und (*R*)-BINAP konnten Toluolkomplexe dargestellt und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, vergleiche Abbildungen 3.4 und 3.5.

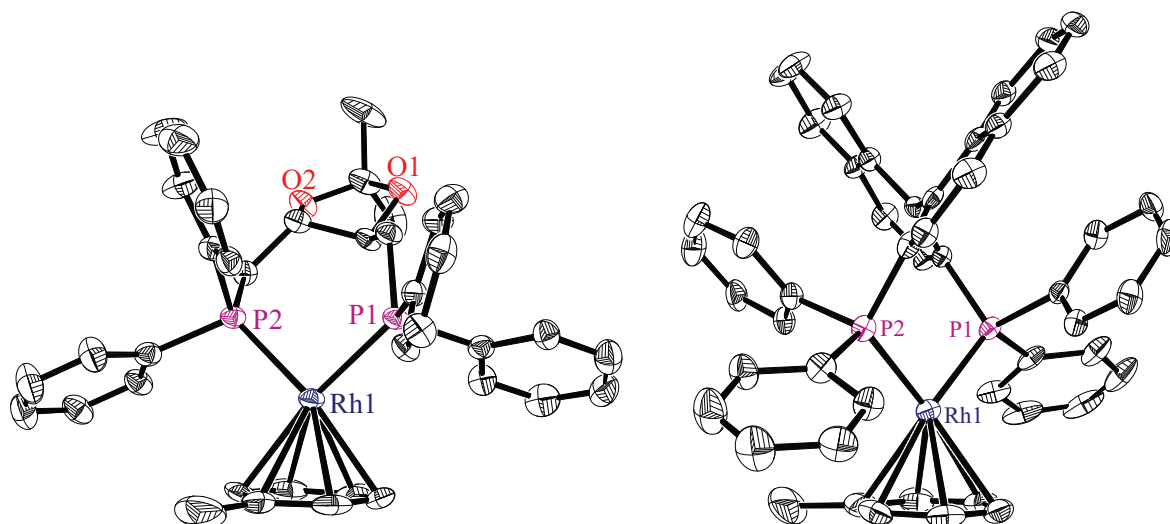


**Abbildung 3.4:** Molekülstruktur des Kations im [Rh(DPPE)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)]-[BF<sub>4</sub>]; ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Auch bei den Toluolkomplexen sind die Abstände des Rhodiums zu den Phosphor- sowie den Kohlenstoffatomen des Aromatenrings nahezu identisch und unterscheiden sich praktisch nicht von den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Benzolkomplexen.

Bei den beiden 7-Ring-Chelatliganden ist erneut die übliche Aufweitung des Phosphor-Rhodium-Phosphor Winkels von 89,6° für BINAP und 92,3° für DIOP gegenüber den analogen Komplexen mit 5-Ring-Bisphosphanliganden zu beobachten. Eine Zusammenfassung der Abstände und Winkel für alle kristallisierten Aromatenkomplexe findet sich in Tabelle 3.2.





**Abbildung 3.5:** Molekülstruktur der Kationen vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Methyl-}\eta^6\text{-benzol})]^+$  mit  $\text{PP}^* = (S,S)\text{-DIOP}$  (links),  $(R)\text{-BINAP}$  (rechts); ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel der Toluolkomplexe sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

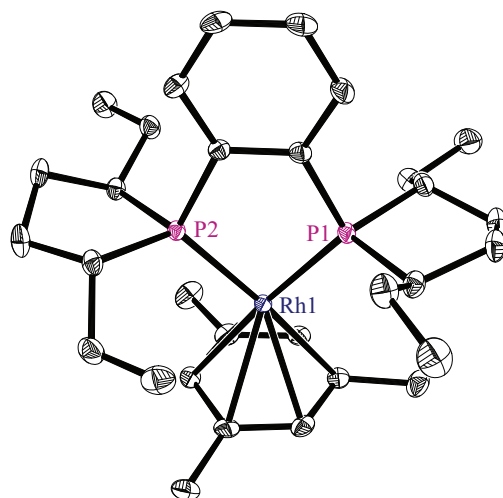
### 3.2.3. Weitere Aromatenkomplexe

*Halpern et al.* haben am Beispiel des Liganden DPPE gezeigt, dass die Aromatenkomplexe des Benzol über Toluol und schließlich des Xylol jeweils höhere Stabilitätskonstanten aufweisen. Die Stabilitätskonstante des DPPE-Komplexes mit dem elektronenreichen Aromaten Xylol ist mit 500 l/mol beinahe 30mal so hoch wie die des entsprechenden Benzolkomplexes. Der induktive Effekt der Methylsubstituenten scheint dabei für die höhere Stabilität verantwortlich zu sein. Das nächsthöher substituierte Benzolderivat in der Reihe Benzol, Toluol, Xylol stellt Mesitylen dar. Deshalb wurde mit dem Liganden Et-DuPhos ein Mesitylenkomplex dargestellt. Der Komplex kristallisiert ohne Probleme leicht aus, in Abbildung 3.6 ist die Röntgenkristallstruktur abgebildet.

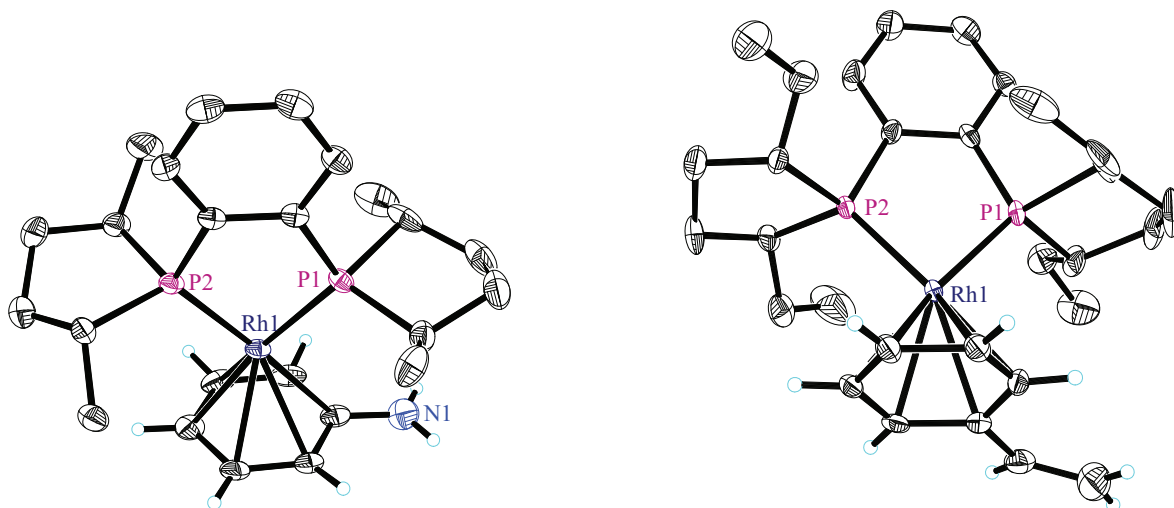
Neben den zum Teil als Lösungsmittel für asymmetrische Hydrierungen verwendeten Aromaten Benzol und Toluol, war es auch von Interesse zu prüfen, ob die Koordination über den Aromaten auch dann erfolgt, wenn Substituenten am Aromaten selbst ebenfalls die Möglichkeit zur Koordination bieten. Dafür wurden analog zur oben erläuterten Darstellungsmethode anstelle von Benzol die Benzolderivate Anilin und Styrol verwendet.

Im ersten Fall wäre neben der  $\eta^6$ -Koordination eine Bindung über den Stickstoff denkbar, im Falle des Styrol über die Doppelbindung. Beide alternativen Möglichkeiten bestätigten sich allerdings nicht, es wurde jeweils der  $\eta^6$ -Aromatenkomplex erhalten (Abbildung 3.7).

Ein weiterer interessanter Fall sind die polyzyklischen Aromaten. Von *Halpern et al.*



**Abbildung 3.6:** Molekülstruktur im Kation  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Et-DuPhos})(1,3,5\text{-Trimethyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$ ; ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt



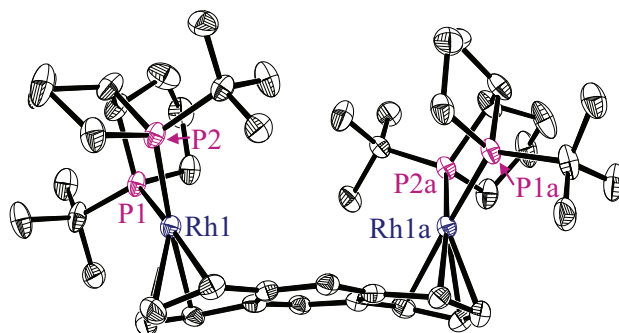
**Abbildung 3.7:** Molekülstruktur der Kationen im  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Me-DuPhos})(\text{Amino-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  (links) und  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Et-DuPhos})(\text{Vinyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  (rechts); ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Styrol und des Anilin) nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.



wurden für DPPE-Komplexe mit den polyzyklischen Aromaten Naphthalin und 9-Me-Anthracen zwar Stabilitätskonstanten beschrieben,<sup>105</sup> es existieren jedoch keine Informationen hinsichtlich der Struktur solcher Komplexe. Daher wurde versucht mit dem Rhodiumkomplex  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  und Anthracen einen Aromatenkomplex nach der beschriebenen Prozedur zu kristallisieren<sup>1</sup>.

Nach dem Übersichten mit Diethylether fielen drei makroskopisch in Form und Farbe unterscheidbare Kristallvarianten aus. Die Charakterisierung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse einer dieser Kristalle zeigte dabei unerwarteterweise, dass pro Anthracenmolekül zwei Tangphos-Liganden auf nur einer Seite des Anthracen koordinieren.

Vermutlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs erfährt das eigentlich planare Anthracen dadurch eine Krümmung in der Längsachse. Ebenfalls als Folge des sterischen Anspruchs der Liganden lässt der bei den inneren Kohlenstoffatomen im Vergleich zu den anderen Aromatenkomplexen beobachtete längere Rhodium-Kohlenstoff-Abstand von 2,589 Å und 2,662 Å auf eine  $\eta^4$ - anstelle einer  $\eta^6$ -Koordination schließen. Die Abstände des Rhodiums zu den anderen äußeren Kohlenstoffatomen befinden sich in einem Bereich von 2,185 bis 2,336 Å. In der Literatur ist dieses Phänomen bekannt, so fanden *James et al.* einen Abstand zu den nichtkoordinierenden Kohlenstoffatomen im  $[\text{Rh}\{\eta^4-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-NH-CH}_2\text{-Ph}\}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  von 2,442 Å und 2,524 Å, während der Abstand zu den koordinierenden Kohlenstoffatomen 2,287-2,310 Å beträgt.<sup>124</sup>



**Abbildung 3.8:** Molekülstruktur des Kation im  $\{[\mu-\{1(1-4\eta):2(5-8\eta)\}\text{Anthracen}][\text{Rh}((S,S,R,R)\text{-Tangphos})_2][\text{BF}_4]_2$ ; ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Leider konnte nur eine der erhaltenen Kristallvarianten mittels Röntgendiffraktometrie vermessen werden (Abbildung 3.8). Daher musste leider ungeklärt bleiben, ob die eigentlich erwartete Struktur, nämlich ein Ligand pro Anthracenseite, nicht doch existiert. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristallmischung sind neben dem später vorzustellenden Hydriddreikernkomplex zwei Dubletts sichtbar ( $\delta = 116, 5\text{ppm}$ ,  $J_{\text{Rh-P}} = 194, 4\text{Hz}$ ,  $\delta = 116, 1\text{ppm}$ ,  $J_{\text{Rh-P}} = 195, 0\text{Hz}$ ). Es ist wahrscheinlich, dass ein Dublett der Struktur aus Abbildung 3.8 entspricht, das andere Dublett möglicherweise einem Aro-

<sup>1</sup>Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Anthracen in Methanol wurde für die Kristallisation des Tangphos-Anthracen Komplexes Tetrahydrofuran anstelle von Methanol verwendet.

### 3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe

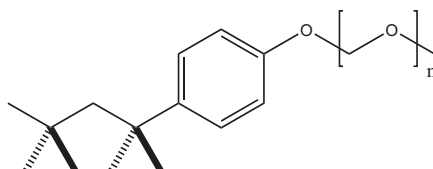
matenkomplex, bei dem jeweils das Rhodium an beiden Seiten des Anthracenmoleküls koordiniert.

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel der dargestellten und literaturbekannten Aromatenkomplexe

chiraler Ligand	Aromat	Abstand [Å] Rh - P	Abstand [Å] Rh - $\eta^6$ C	Winkel [°] P-Rh-P
DPPE	Benzol	2,219 - 2,227 (2)	2,268 - 2,341 (6)	83,97 (5)
	Toluol	2,211 - 2,218 (1)	2,276 - 2,349 (4)	83,95 (4)
Me-DuPhos	Benzol	2,207 - 2,215 (2)	2,291 - 2,353 (9)	84,80 (7)
	Toluol <sup>115</sup>	2,212 - 2,214 (1)	2,154 - 2,417 (11)	84,87 (10)
	Anilin	2,201 - 2,212 (1)	2,252 - 2,468 (4)	85,04 (4)
Et-DuPhos	Benzol <sup>115</sup>	2,211 - 2,213 (2)	2,277 - 2,346 (8)	84,54 (7)
	Mesitylen	2,213 - 2,217 (1)	2,273 - 2,390 (3)	84,86 (2)
	Styrol	2,214 - 2,216 (2)	2,267 - 2,361 (7)	84,82 (6)
Tangphos	Benzol	2,221 - 2,234 (2)	2,273 - 2,369 (6)	84,99 (5); 85,15 (4)
	Anthracen	2,240 - 2, 240 (1)	Rh - $\eta^4$ C 2,185 - 2,336 (5)	85,73 (5)
BINAP	Benzol	2,231 - 2,241 (1)	2,288 - 2,367 (3)	89,86 (2)
	Toluol	2,226 - 2,234 (1)	2,296 - 2,361 (7)	89,64 (6)
DIOP	Toluol	2,232 - 2,243 (1)	2,251 - 2,377 (8)	92,38 (4); 94,96 (4)

Die vorgestellten Beispiele belegen die Bildung von stabilen Aromatenkomplexen wenn diese entweder das Lösungsmittel oder das Substrat darstellen. Das folgende Beispiel zeigt, dass auch Additive mit aromatischen Strukturelementen desaktivierend wirken können.

Der Mizellbildner (Amphiphil) Triton X-100 (Abbildung 3.9) wird auch als Additiv für Hydrierungen mit Rhodiumkomplexen verwendet. Auf diese Weise lassen sich eigentlich in Wasser unlösliche Rhodiumkatalysatoren auch in wässrigen Systemen nutzen. Im Arbeitskreis *Schomäcker* zeigten bereits orientierende Untersuchungen mit dem Additiv Triton X-100 im Gegensatz zu anderen getesteten Amphiphilen eine Desaktivierung. Da Triton X-100 eine Phenylgruppe enthält, lag der Gedanke nahe, dass diese Inaktivierung durch die Bildung eines Aromatenkomplexes verursacht wird. Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen (siehe Tabelle 3.3) konnte bewiesen werden, dass sich dieser tatsächlich für das System  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  in Methanol nach Zugabe von Triton X-100 (1:10) ausbildet<sup>125</sup> und so die Desaktivierung der Katalyse verursacht.



**Abbildung 3.9:** Chemische Struktur von Triton X-100.

## 3.2.4. Charakterisierung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der Aromatenkomplexe wurden  $^{31}\text{P}$ - und  $^{103}\text{Rh}$ -NMR Messungen durchgeführt. Insbesondere der Rhodiumkern zeigt im NMR eine hohe Empfindlichkeit gegenüber geringen strukturellen Veränderungen.<sup>126–128</sup> Dabei ist in der Literatur eine charakteristische Verschiebung im Bereich von etwa -1000 ppm für die Aromatenkomplexe beobachtet worden.<sup>115</sup> Ebenfalls typisch für Aromatenkomplexe ist eine Rhodium-Phosphor-Kopplung von etwa 200 bis 210 Hz. In der folgenden Tabelle 3.3 sind die NMR-Daten aller in dieser Arbeit charakterisierten und bereits aus der Literatur bekannten Aromatenkomplexe dargestellt.

**Tabelle 3.3:** Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im  $^{31}\text{P}$ - sowie im  $^{103}\text{Rh}$ -NMR Spektrum verschiedener Aromatenkomplexe

Chelatligand	Aromat	$^{31}\text{P}$ [ppm]	$J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})$ [Hz]	$^{103}\text{Rh}$ [ppm]	Lsm.
DPPE	Benzol	77,1	204,5	-1014 <sup>a</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Toluol	76,9	203,9		CD <sub>3</sub> OD
DIPAMP	Benzol <sup>115</sup>	72,2	207,0	-1006	CD <sub>3</sub> OD
	Toluol <sup>b</sup>	74,7	206,3		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Xylol <sup>115</sup>	75,7	207,0	-956	CD <sub>3</sub> OD
Me-DuPhos	Benzol	99,8	201,4	-1162 <sup>a</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Toluol <sup>115</sup>	99,1	201,8	-1139	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Anilin	97,9	205,4		CD <sub>3</sub> OD
	Triton X-100	97,2	≈210	-1018 <sup>a</sup>	CD <sub>3</sub> OD
Et-DuPhos	Benzol <sup>115</sup>	93,0	202,0	-1116	CD <sub>3</sub> OD
	Toluol <sup>b</sup>	93,9	201,9		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Mesitylen	90,8	204,3	-928 <sup>a</sup>	CD <sub>3</sub> OD
	Styrol	97,0	205,3		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Tangphos	Benzol	124,9	201,1		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Antracen	116,5	194,4 <sup>c</sup>		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
		116,0	195,0 <sup>c</sup>		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
BINAP	Benzol	42,5	203,4		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Toluol	42,7	203,1		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
DIOP	Toluol	29,7	201,5		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup> die zugehörigen  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}$ -NMR Spektren befinden sich im Anhang B

<sup>b</sup> es konnten keine für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle dargestellt werden

<sup>c</sup> eine exakte Zuordnung zum kristallisierten Komplex war leider nicht möglich

Für alle neu charakterisierten Aromatenkomplexe können die typischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ - sowie im  $^{103}\text{Rh}$ -NMR Spektrum bestätigt werden. Analog dazu verhält es sich mit den Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten, die alle im Bereich von etwa 200 Hz liegen.

## 3.3. Bestimmung von Stabilitätskonstanten durch UV-vis-spektroskopische Titration

### 3.3.1. Methodenentwicklung

In den wenigen Arbeiten zur Stabilität von Rhodium(I)- $\eta^6$ -Aromaten-Komplexen mit chelatisierenden Bisphosphanen wurde die entsprechenden Stabilitätskonstanten mittels UV-vis-spektroskopisch verfolgter Titration des Aromaten auf den Solvenskomplex in Methanol  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]^+$  bestimmt.<sup>103–105</sup> Um die UV-vis-Spektroskopie als Methode zur Bestimmung weiterer Konstanten auch für diese Arbeit nutzen zu können, musste zunächst eine Versuchsanordnung aufgebaut werden.

Die durch Hydrierung des Diolefins entstehenden Solvenskomplexe sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Durch den Einsatz einer Tauchoptrode in Verbindung mit einem Spektralphotometer stellt dies, wie in Kapitel 2.2.1 am Beispiel langsamer Diolefinhydrierungen gezeigt wurde, auch für längere Zeiträume kein Problem dar. Vielmehr musste das Problem einer Dosiereinheit gelöst werden, welche sowohl anaerob als auch im Mikroliter-Bereich<sup>i</sup> exakt arbeitet.

Gelöst wurde dieses Problem mit einer Mikrozahnringpumpe „mzr-2905“ des Unternehmens „HNP-Mikrosysteme“.<sup>129</sup> Pumpen dieser Art sind Verdrängerpumpen mit einem innenverzahnten Außenrotor sowie einem außenverzahnten Innenrotor. Durch Drehung des Innenrotors um die leicht exzentrische Lagerung der beiden Rotoren zueinander, entstehen Unter- sowie Überdrücke die ein nahezu pulsationsfreies Fördern des Mediums ermöglichen. Da für die Zu- und Ableitungen „Swagelok“ Verbindungen verwendet werden konnten, war es einfach möglich eine anaerobe Verbindung zum Reaktor durch Einkleben einer entsprechenden Edelstahlkapillare in einen Normschliff herzustellen.

Entgegen den Erwartungen war es leider nicht möglich Titrationsvolumina von unter 10  $\mu\text{l}$  zu realisieren. Ein weiterer großer Nachteil der verwendeten Mikrozahnringpumpe ist die notwendige Kalibrierung derselben. Für jedes gewünschte Titrationsvolumen ist ein aufwendiger Soll-Ist-Vergleich notwendig. Für die beiden aromatischen Lösungsmittel Benzol und Toluol wurden jeweils 3 bzw. 4 verschiedene ausgewählte Volumina im Bereich 10–40  $\mu\text{l}$  kalibriert<sup>ii</sup>.

Für jede Messung wurde zunächst mit den aus den bekannten Pseudogeschwindigkeitskonstanten errechneten Vorhydrierzeiten (siehe Kapitel 2) der Solvenskomplex generiert. Die Vollständigkeit der Hydrierung ließ sich einfach dadurch prüfen, dass sich die gemessenen Spektren nach abgeschlossener Reaktion im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr voneinander unterscheiden. Bei richtig eingestellter Taktung zwischen Photometer und Mikrozahnringpumpe beginnt dann der vollautomatische Titrationsvorgang. Dabei wird nach jedem Titrationsschritt eine in Vorversuchen bestimmte Zeitspanne von ungefähr 20 min für die Einstellung des neuen Gleichgewichtes eingehalten. Abhängig von der Größe der Stabilitätskonstanten und damit der Anzahl an Titrati-

---

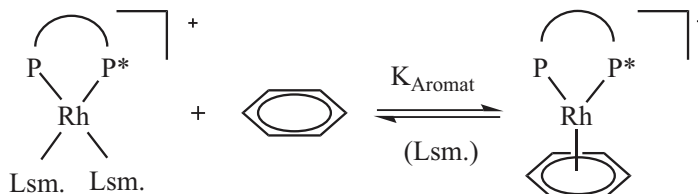
<sup>i</sup>Durch die zu erwartenden hohen Stabilitäten und um Verdünnungseffekte zu vermeiden, sollten die Aromaten direkt dosiert werden.

<sup>ii</sup>Die Bestimmung des dosierten Volumens erfolgte durch Einwage bei einer definierten Temperatur über die Dichte.

onsschritten sind dabei auch Messungen von mehr als 20 Stunden möglich.

### 3.3.2. Bestimmung von Stabilitätskonstanten von $\eta^6$ -Aromatenkomplexen

Von *Halpern et al.* wurde für die Reaktion des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  mit Benzol die allgemeine Reaktionssequenz nach Abbildung 3.10 zugrunde gelegt,<sup>103</sup> die auch für alle nachfolgenden Betrachtungen gültig ist.



**Abbildung 3.10:** Allgemeine Reaktionssequenz für die Gleichgewichtseinstellung eines Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2][\text{Anion}]$  mit einem Aromaten zum Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Aromat})][\text{Anion}]$ .

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Aromatenkomplex und dem Solvenskomplex wird prinzipiell durch die Konzentration des Lösungsmittels beeinflusst<sup>i</sup>. Zur Ermittlung der eigentlichen Stabilitätskonstante wäre eine Variation der Lösungsmittelkonzentration nötig. Durch den sehr großen Überschuss des Lösungsmittels nähert sich der Molenbruch desselben jedoch dem Wert 1. Daraus folgt, dass eine sinnvolle Variation praktisch nicht möglich ist. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und des Massenwirkungsgesetzes handelt es sich bei den zu ermittelnden Werten also streng genommen um eine Pseudostabilitätskonstante.

$$\frac{K}{[\text{Lsm.}]^2} = \frac{[\text{Rh}_{\text{Aromat}}]}{[\text{Rh}_{\text{Solvens}}] \cdot [\text{Aromat}]} = K'_{\text{Pseudo}} \quad (3.2)$$

In Analogie dazu ist festzustellen, dass die von *Halpern et al.* bestimmten Stabilitätskonstanten, da sie durch Titration in überschüssigem Methanol als Lösungsmittel bestimmt wurden, ebenfalls Pseudokonstanten sind.

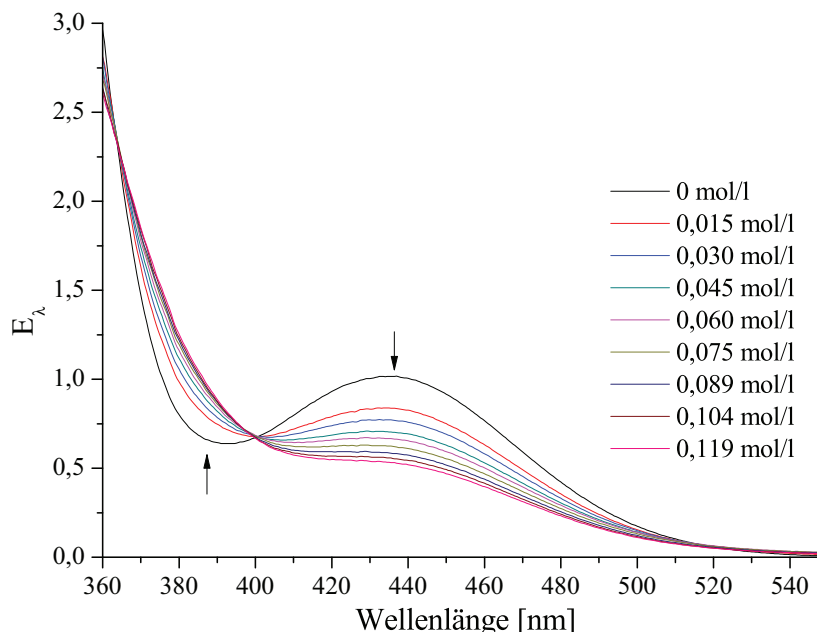
Aus genannten Gründen werden in allen folgenden Betrachtungen nur die Pseudostabilitätskonstanten diskutiert.

Zur Überprüfung der neu aufgebauten „UV-vis-/Titrationseinheit“, sollte die bereits mit  $K'_{\text{Aromat}}=18 \text{ l/mol}$  bestimmte Stabilitätskonstante für den Benzolkomplex des DPPE-Katalysators in Methanol<sup>103</sup> reproduziert werden.

Dafür wurde der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  durch Hydrierung des entsprechenden NBD-Komplexes in Methanol generiert und anschließend mit Benzol in 20  $\mu\text{l}$  Schritten titriert. Das dabei erhaltenene Titrationsspektrum ist in Abbildung

<sup>i</sup>In analoger Weise enthalten beispielsweise  $\text{pK}_S$ - und  $\text{pK}_B$ -Werte eigentlich noch die Wasserkonzentration.

3.11 dargestellt und zeigt zwei deutlich sichtbare isosbestischen Punkte bei 364 nm und 402 nm, was prinzipiell den Ergebnissen von *Halpern et al.*<sup>103</sup> entspricht.



**Abbildung 3.11:** Spektrum der Titration von Benzol in 20 µl Schritten zu einer Lösung von 0,01 mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  in Methanol unter Standardbedingungen.

Die Auswertung der Titrationsspektren zur Bestimmung der gewünschten Stabilitätskonstante kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es bietet sich zum einen die einfache Methode der Linearisierung an. Dafür sind in der Literatur verschiedene Möglichkeiten für das in Abbildung 3.10 dargestellte Gleichgewicht beschrieben worden,<sup>130,131</sup> unter anderen die *Benesi-Hildebrand*-,<sup>132</sup> die *Scott*-<sup>133</sup> sowie die *Scatchard*-Gleichung.<sup>134</sup>

Mit allen Gleichungen lassen sich Stabilitätskonstanten für Systeme berechnen in denen ein 1 : 1 Komplex (Rhodium : Ligand), wie in Abbildung 3.10 dargestellt, gebildet wird. Dies gilt ausdrücklich jeweils aber nur für *eine* Wellenlänge.

Die *Benesi-Hildebrand*-Gleichung lautet wie folgt:

$$\frac{l}{\Delta E_\lambda} = \frac{1}{[\text{Aromat}]} \cdot \frac{1}{K'_{\text{Aromat}} \cdot \Delta \epsilon_\lambda \cdot [\text{Rh}_0]} + \frac{1}{\Delta \epsilon_\lambda \cdot [\text{Rh}_0]} \quad (3.3)$$

$\Delta E_\lambda$  stellt dabei die Differenz der Absorption  $E_\lambda - E_{\lambda,0}$ , und  $l$  die Schichtdicke der verwendeten Tauchoptrode dar. Um die Stabilitätskonstante  $K'_{\text{Aromat}}$  aus den gemessenen Absorptionsänderungen mit der *Benesi-Hildebrand*-Gleichung berechnen zu können, muss nach Gleichung 3.3 also lediglich der Quotient aus Schichtdicke und Absorptionsänderung gegen die reziproke Aromatenkonzentration aufgetragen werden. Aus dem Quotienten von Achsenabschnitt und Anstieg der durch eine lineare Regression aus den Datenpunkten erhaltenen Geradengleichung ist dann die gesuchte Stabilitätskonstante zugänglich.

Da die Konzentration an eingesetztem Rhodium bekannt ist, ließe sich aus dem Achsenabschnitt noch die Differenz der Extinktionskoeffizienten ( $\Delta \epsilon_\lambda = \epsilon_{\lambda, \text{Aromatenk.}} -$



$\epsilon_{\lambda, \text{Solvensk.}}$ ) berechnen. Da diese Information jedoch für die weiteren Betrachtungen nicht notwendig ist, soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Für das Titrationsspektrum in Abbildung 3.11 ist für die charakteristische Wellenlänge von 437,0 nm als Maximum des Solvenskomplexes die Linearisierung nach der *Benesi-Hildebrand*-Gleichung 3.3 in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Berechnung der Stabilitätskonstante ergibt einen Wert von 20 l/mol. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte damit die bereits von *Halpern et al.* bestimmte Stabilitätskonstante von 18 l/mol<sup>103</sup> reproduziert werden.

Eine zweite Variante der Linearisierung zur Berechnung von Stabilitätskonstanten für das gegebene System ist die *Scott*-Gleichung (Gleichung 3.4).

$$\frac{l \cdot [\text{Aromat}]}{\Delta E_{\lambda}} = [\text{Aromat}] \cdot \frac{1}{[Rh_0] \cdot \Delta \epsilon_{\lambda}} + \frac{1}{K'_{\text{Aromat}} \cdot [Rh_0] \cdot \Delta \epsilon_{\lambda}} \quad (3.4)$$

Um die Stabilitätskonstante aus der *Scott*-Gleichung zu ermitteln, wird jeweils der Quotient der Konzentration des Aromaten multipliziert mit der Schichtdicke und der Differenz der Absorption gegen die Aromatenkonzentration aufgetragen. Die Division des Schnittpunktes mit der Ordinate durch den Anstieg der Gerade ergibt dann die gesuchte Stabilitätskonstante. Für das in Abbildung 3.11 gezeigte Beispiel wird auf diesem Weg ein Wert von 21 l/mol erhalten. Auch diese Möglichkeit der Linearisierung ist für die Wellenlänge 437,0 nm in Abbildung 3.13 dargestellt.

Eine dritte in der Literatur beschriebene Linearisierung ist die *Scatchard*-Gleichung. Eine für das Reaktionssystem in Abbildung 3.10 gültige Form lautet:

$$\frac{\Delta E_{\lambda}}{l \cdot [\text{Aromat}]} = -K'_{\text{Aromat}} \cdot \frac{\Delta E_{\lambda}}{l} + [Rh_0] \cdot K'_{\text{Aromat}} \cdot \Delta \epsilon_{\lambda} \quad (3.5)$$

Mit der *Scatchard*-Gleichung (Gleichung 3.5) wird die Stabilitätskonstante direkt aus dem negativen Anstieg erhalten. Dafür wird der Quotient aus  $\Delta E_{\lambda}$  und dem Produkt der Konzentration des Aromaten und der Schichtdicke gegen den Quotienten aus der Differenz der Absorptionen und der Schichtdicke aufgetragen.

Auch diese Variante der Auswertung ist in Abbildung 3.14 beispielhaft für die Wellenlänge 437,0 nm gezeigt und führt zu einem Wert von 18 l/mol. Die sehr gute Übereinstimmung verschiedener Linearisierungen sowohl untereinander als auch mit der Literaturangabe belegt die Funktionsfähigkeit der aufgebauten Versuchsanordnung und wird im Folgenden für die Bestimmung weiterer Stabilitätskonstanten verwendet.

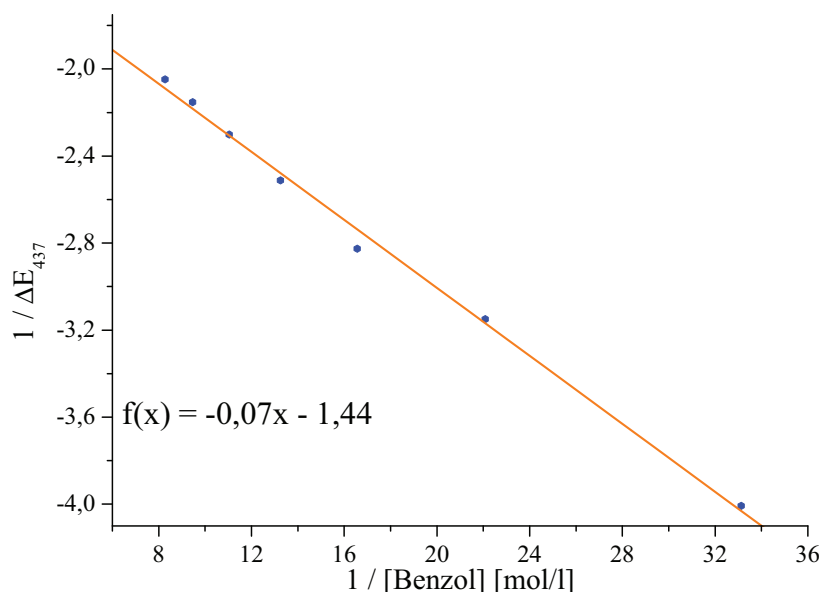
Die Verwendung der Linearisierungen hat jedoch auch einen großen Nachteil. So ist die jeweilige Linearisierung immer nur für eine Wellenlänge möglich<sup>1</sup>.

Die Software MATLAB<sup>®</sup> ermöglicht die Arbeit mit sehr großen Datenfeldern (Matrizen).<sup>135</sup> Durch die Möglichkeit eigene Anwendungen zu programmieren, bietet es sich idealerweise an, die drei vorgestellten Linearisierungen für alle Wellenlängen, bei denen eine signifikante Änderung in der Absorption erfolgt, gleichzeitig auszuwerten. Im Anhang D.1 ist das dafür erstellte MATLAB<sup>®</sup>-Skript enthalten. Die Berechnung der

<sup>1</sup>Für einen Wellenlängenbereich von 360-550 nm mit einer Schrittweite von 0,1 nm sind ca. 2000 Linearisierungen möglich, wobei die Auswertungen in der Nähe der isosbestischen Punkte herauszufiltern sind, da diese keine Informationen enthalten.

### 3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe

Stabilitätskonstanten benötigt auf diesem Weg nur wenige Sekunden und erlaubt dabei die gleichzeitige Einbeziehung der gesamten Absorptionsmatrix, die sich für 10 Spektren ( $\hat{=}$  Benzoldosierungen) aus jeweils ca. 2000 Wellenlängen zusammensetzt.



**Abbildung 3.12:** Linearisierung nach *Benesi-Hildebrand* zur Bestimmung der Stabilitätskonstante für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  anhand der Absorption bei 437,0 nm mit der erstellten MATLAB<sup>®</sup>-Routine.

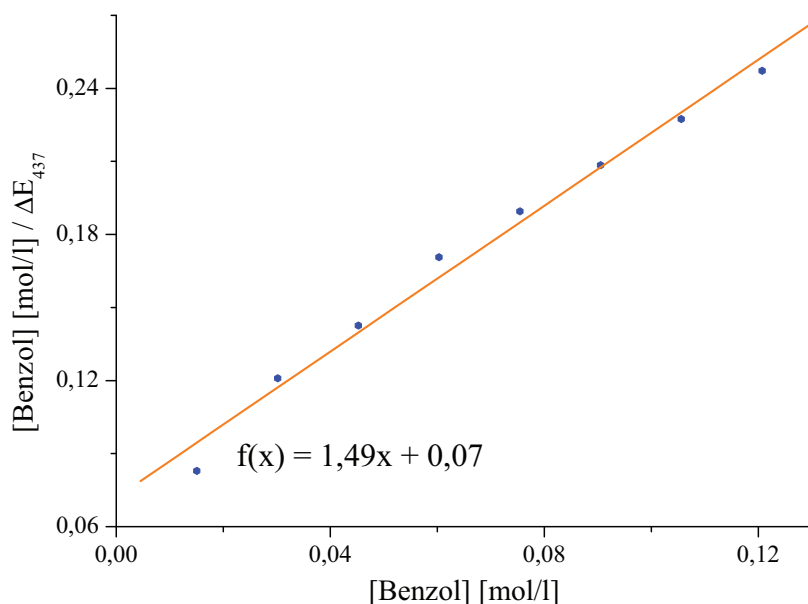
Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von Stabilitätskonstanten aus einem Titrationsspektrum bietet das bereits vorgestellte Softwarepaket Specfit/32<sup>™</sup>.<sup>79–82</sup> Für das gesamte Reaktionsspektrum in Abbildung 3.11 wird mit dieser Routine ein Wert für die Stabilitätskonstante von 18 l/mol erhalten, und entspricht damit den Werten aus den Linearisierungen sowie der Literatur.<sup>103</sup>

In Tabelle 3.4 sind alle mit Specfit/32<sup>™</sup> ermittelte Stabilitätskonstanten für verschiedene Bisphosphanliganden mit den Aromaten Benzol und Toluol zusammengefasst. Zusätzlich wurden aber im Vorfeld für jede Titration die drei vorgestellten Linearisierung mit der MATLAB<sup>®</sup>-Routine ausgewertet, um die Güte der resultierenden Geraden zu kontrollieren.

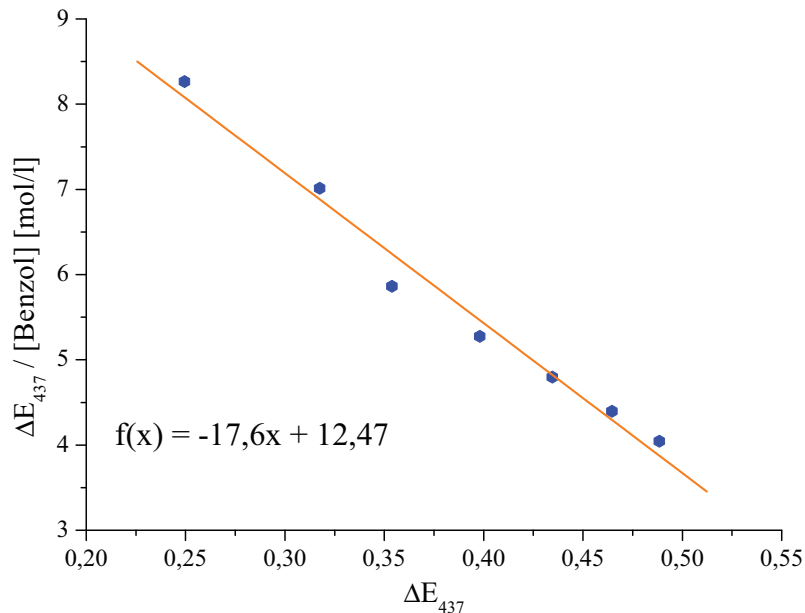
Es fällt auf, dass sich die Stabilitätskonstanten für die Benzol- und die Toluolkomplexe signifikant unterscheiden. Die Werte für die Toluolkomplexe sind in etwa eine halbe bis eine Zehnerpotenz größer, als die der Benzolkomplexe, was den bisher bekannten Angaben für das DPPE entspricht.<sup>103</sup>

Der Grund für diese Beobachtung ist möglicherweise der bereits erwähnte positive induktive Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe des Toluol. Für den im Vergleich des induktiven Effektes einer Methylgruppe noch stärkeren positiven Mesomerieeffekt einer Aminogruppe (wie z. B. im Anilin) ist daher eine noch höhere Stabilität für einen Aromatenkomplex des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Amino-}\eta^6\text{-benzol})][\text{Anion}]$  zu erwarten. Offensichtlich ist dies die Ursache für den unerwartet kristallisierten und damit stabilen Komplex  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Me-DuPhos})(\text{Amino-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  Abbildung 3.7, links). Ähnliches





**Abbildung 3.13:** Linearisierung nach *Scott* zur Bestimmung der Stabilitätskonstante für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  anhand der Absorption bei 437,0 nm mit der erstellten MATLAB<sup>®</sup>-Routine.



**Abbildung 3.14:** Linearisierung nach *Scatchard* zur Bestimmung der Stabilitätskonstante für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  anhand der Absorption bei 437,0 nm mit der erstellten MATLAB<sup>®</sup>-Routine.

**Tabelle 3.4:** Aus UV-vis-spektroskopisch gemessenen Titrationsspektren mit Specfit/32™ bestimmte Stabilitätskonstanten für verschiedene Bisphosphanliganden und Aromaten unter Standardbedingungen.

Aromat	Bisphosphanligand	$K'_{\text{Aromat}}$ [l/mol]
Benzol	DPPE	18 ( <i>Halpern et al.</i> <sup>103</sup> =18)
	DIPAMP	38
	Me-DuPhos	66
	Et-DuPhos	73
	Tangphos	55
	DPPB	11
	BINAP	≈0,3
	DIOP	2
Toluol	DPPE	( <i>Halpern et al.</i> <sup>103</sup> =97)
	DIPAMP	104
	Me-DuPhos	170
	Et-DuPhos	132

gilt natürlich auch für den Anthracen-Komplex  $\{[\mu\text{-}\{1(1\text{-}4\eta):2(5\text{-}8\eta)\}\text{Anthracen}]\text{-}[\text{Rh}((S,S,R,R)\text{-Tangphos})]_2\}[\text{BF}_4]_2$ .

Weiterhin fällt auf, dass die untersuchten Aromatenkomplexe mit 7-Ring-Chelatliganden (DPPB, DIOP und BINAP) im Vergleich mit 5-Ring-Chelatliganden eine wesentlich geringere Stabilitätskonstante aufweisen. Dies deckt sich mit dem aus kinetischen Untersuchungen gefolgertem Befund zur Stabilität von Katalysator-Substrat-Komplexen mit prochiralen Olefinen.<sup>93, 122</sup>

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Bestimmung von Stabilitätskonstanten für Komplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Aromat})][\text{BF}_4]$  durch klassische, statische UV-vis-spektroskopische Verfolgung der Titration eines Aromaten zum Solvenskomplex über das eingestellte Gleichgewicht möglich ist. Es wurden vier verschiedene Möglichkeiten der Auswertung getestet, davon drei verschiedene Linearisierungen mit Hilfe eines eigenständig verfassten MATLAB®-Skriptes. Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertungsmöglichkeiten stimmen weitestgehend überein.

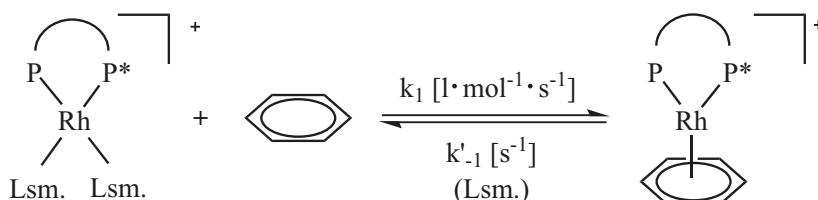
Dennoch bleibt anzumerken, dass für die Bestimmung einer einzigen Konstante ein großer Zeitaufwand sowohl für die Vorbereitung (Generierung des jeweiligen Solvenskomplexes unter anaeroben Bedingungen) als auch für die Durchführung der Messung (z. T. bis zu 20 Stunden) nötig ist. Folgerichtig wurde nach effektiveren, alternativen Möglichkeiten gesucht.

### 3.4. Quantifizierung der Hin- und Rückreaktion zwischen Solvens- und Aromatenkomplex

Durch die Titration des Aromaten zum Solvenskomplex kann nur das durch die Stabilitätskonstante determinierte, bereits eingestellte Gleichgewicht zwischen dem Solvenskomplex, dem freien Aromaten und dem Aromatenkomplex untersucht werden. Als

Alternative zu dieser klassischen Methode sollte es auch möglich sein, nicht das in Abbildung 3.2 dargestellte, bereits eingestellte Gleichgewicht zu verfolgen, sondern die Einstellung selbst als Funktion der Zeit zu messen. Diese dynamische Methode erlaubt zusätzlich die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion, deren Verhältnis der gesuchten Stabilitätskonstante entspricht (Abbildung 3.15).

Da es sich um ein Gleichgewicht handelt, kann man sowohl vom Solvenskomplex, als auch vom kristallisierten Aromatenkomplex ausgehen. Die Ergebnisse zur letztgenannten Möglichkeit werden im folgenden Kapitel dargestellt.



**Abbildung 3.15:** Dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Solvenskomplex, freiem Aromaten sowie dem Aromatenkomplex.

#### 3.4.1. Aromatenkomplex als Ausgangsspezies

Die Verwendung des kristallin vorliegenden Aromatenkomplexes hat den Vorteil, dass das Verhältnis von Rhodium : Aromat mit 1 : 1 durch die definierte Stöchiometrie der Komplexe festgelegt ist, womit sich systematisch verfälschende Dosierfehler der Komponenten ausschließen lassen.

Aus den zu ermittelnden Geschwindigkeitskonstanten ließe sich die der Stabilitätskonstante entsprechende Gleichgewichtskonstante folgendermaßen berechnen:

$$K'_{\text{Aromat}} = \frac{K}{[\text{Lsm.}]^2} = \frac{[\text{Rh}_{\text{Aromat}}]}{[\text{Rh}_{\text{Solvens}}] \cdot [\text{Aromat}]} = \frac{k_1}{k'_{-1}} \quad (3.6)$$

Dabei wird analog zur Titration eine Pseudostabilitätskonstante erhalten, da die Reaktion des Aromatenkomplexes mit dem koordinierenden Lösungsmittel aufgrund des großen Überschusses desselben durch die Pseudogeschwindigkeitskonstante ( $k'_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{Lsm.}]^2$ ) beschrieben wird.

Im Kapitel 3.3.2 wurde die statische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstante mittels Titration des Aromaten auf den entsprechenden Solvenskomplex beispielhaft am Rhodiumkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  dargestellt da diese Konstante bereits aus der Literatur<sup>103</sup> bekannt ist und so den Vergleich mit der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Konstante ermöglicht. Daher werden die folgenden Betrachtungen ebenfalls am Beispiel des DPPE-Liganden durchgeführt, der notwendige Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  konnte kristallin hergestellt und charakterisiert werden (Abbildung 3.2, links).

Ein Problem bei der direkten Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem kristallinen Aromatenkomplex und dem koordinierenden Lösungsmittel, wie z. B. Methanol wird durch das im Vergleich zur Reaktion langsam verlaufende vorangehende physikalische Lösen des Aromatenkomplexes verursacht.

Deshalb schien es sinnvoll und notwendig, den Aromatenkomplex zuvor in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel (es wurde Dichlormethan gewählt) zu lösen. Der Reaktionspartner Methanol wurde ebenfalls als Lösung in Dichlormethan (5 ml Methanol in 15 ml Dichlormethan) vorgelegt

Die Ergebnisse der klassischen Titration (Kapitel 3.3.2) zeigten, dass die gemessenen Spektren bereits nach ca. 5 min identisch sind, sprich die Gleichgewichtseinstellung abgeschlossen ist. Aus diesem Grund wurde für die UV-vis-spektroskopische Vermessung der Umsetzung des kristallinen Aromatenkomplexes mit dem Lösungsmittel anstelle der bisher verwendeten Tauchoptrode die schnellere „stopped-flow“-Diodenarray Einheit verwendet.

Für das in Abbildung 3.15 gezeigte Gleichgewicht sind ausgehend vom Aromatenkomplex zwei extreme Randbedingungen möglich: Ist die Methanolkonzentration genügend groß, geht das System unabhängig von der Stabilitätskonstante in eine irreversible Reaktion über, die Rückreaktion ist praktisch nicht mehr zu messen<sup>i</sup>. Desweiteren trat bei den Versuchen mit hohen Methanolkonzentrationen ein technisches Problem auf: Nach dem Passieren der Mischkammer in der „stopped-flow“-Apparatur war die Lösung in der Küvette nicht immer homogen, was eine UV-vis-spektroskopische Messung unmöglich machte. Vermutlich ist dieser Effekt auf ein Entmischungsphänomen zurückzuführen.

Der andere Extremfall ergibt sich, wenn die Methanolkonzentration sehr klein ist. Ausgehend vom Aromatenkomplex lassen sich keine für eine Auswertung notwendigen spektralen Änderungen registrieren, da praktisch nur der Ausgangskomplex vorliegt.

Ein weiteres Problem resultiert aus der für das Auflösen des Aromatenkomplexes resultierenden Notwendigkeit eines inerten Lösungsmittels. So ist leider nicht abzuschätzen, wie sich geringe Mengen Solvenskomplex im inerten Dichlormethan verhalten. Prinzipiell wäre beispielsweise mit einem störenden Einfluss durch die Bildung eines aromatenverbrückten Dimeren zu rechnen.<sup>35,103</sup>

Offensichtlich ist die Gleichgewichtsreaktion bei zu hoher oder zu niedriger Methanolkonzentration aus den dargelegten Gründen nicht mehr sinnvoll zu vermessen. Schlussfolgernd wurde die Gleichgewichtseinstellung mit mittleren Verhältnissen von etwa 1:1500 bis 1:30000 (Rhodium:Methanol) untersucht. Ein Beispielspektrum für ein Verhältnis des Aromatenkomplexes zum Methanol von etwa 18500 ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

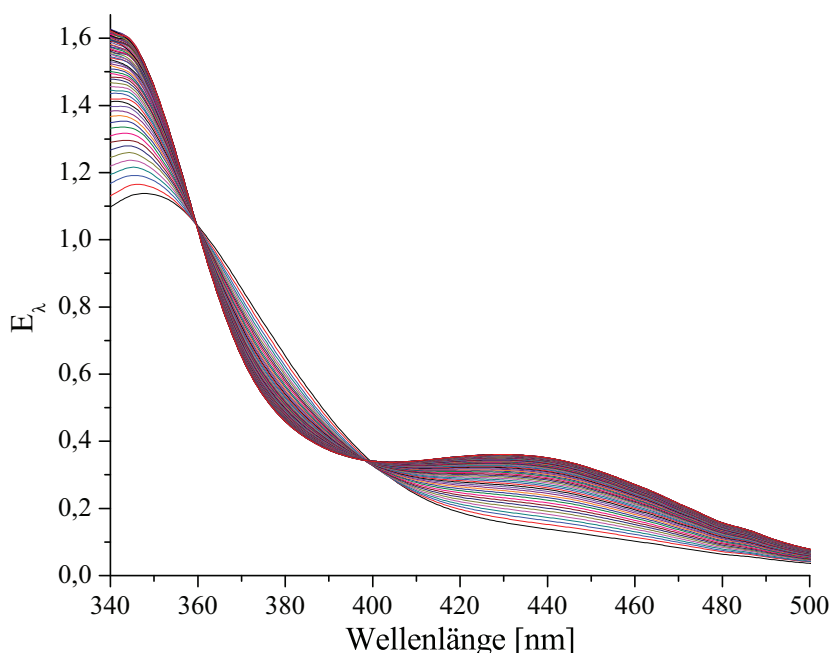
Für die Absorptionen bei 364,0 nm und 402,0 nm sind, wie auch beim entsprechenden Titrationsspektrum (Abbildung 3.11), zwei isosbestische Punkte klar zu erkennen. Dies geht mit einer kinetisch einheitlichen Reaktion einher, da die Hin- wie auch die Rückreaktion linear voneinander abhängen und sich das System deshalb mit nur einer Reaktionslaufzahl beschreiben lässt.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion erfolgte ausschließlich mit dem Programm Specfit/32™.<sup>79-82</sup>

Die Auswertung der Spektren für verschiedene Anfangskonzentrationen des Benzol-

---

<sup>i</sup>Bei der analogen klassischen Bestimmung der Stabilitätskonstante durch Umsetzung des Solvenskomplexes mit dem Aromaten, vergleiche Abbildung 3.11, beträgt das Verhältnis von Lösungsmittel zu Aromat immer noch ca. 200.



**Abbildung 3.16:** Reaktionsspektrum für die Gleichgewichtseinstellung von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  mit 4,62 mol/l Methanol in Dichlormethan als inertes Lösungsmittel, sonst Standardbedingungen.

komplexes sowie des koordinierenden Methanol zeigte jedoch sehr starke Schwankungen in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Insbesondere die Konstante der Rückreaktion ( $k_1$ ), für die aufgrund der formalen Unabhängigkeit von der Methanolkonzentration für jede von insgesamt 10 Einzelmessungen derselbe Wert zu erwarten war, zeigte sehr große Unterschiede in einem Bereich von  $8,5 - 67,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die isobestischen Punkte analog zu Abbildung 3.16 konnten für alle gewählten Verhältnisse reproduziert werden, daher liegt der Fehler offensichtlich nicht in den Messungen selber. Ursächlich verantwortlich für die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ist der in diesem Fall nicht zu vernachlässigende Effekt des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen. Dieser Effekt ist in zahlreichen Büchern zur Kinetik in Lösungen beschrieben<sup>63, 65, 136, 137</sup> und kann für diese Messungen leider nicht berücksichtigt werden<sup>1</sup>.

Ein weiterer, bislang unerwähnter Nachteil ist, dass einige Aromatenkomplexe nur unter Einschluss von ungebundenen Aromatenmolekülen kristallisieren, womit der Vorteil der definierten Stöchiometrie zwischen Rhodium und dem Aromat nicht mehr gegeben ist. So konnte beispielsweise für den durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Methyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  (Abbildung 3.4) das Verhältnis von Rhodiumkomplex zum freien Toluol mit etwa 1 : 1,2 bestimmt werden.

Aus den dargestellten Nachteilen und der daraus resultierenden großen Abweichung innerhalb der berechneten Konstanten ergibt sich in der Konsequenz, dass die in diesem Kapitel dargestellte Methode nicht praktikabel zur Quantifizierung des Gleichgewichtes

<sup>1</sup>Durch die Verwendung zweier Lösungsmittel als Gemisch ist das Verhältnis derselben zueinander nach dem Mischen der beiden Ausgangslösungen naturgemäß jedesmal ein anderes.

zwischen Aromatenkomplex, freiem Aromaten sowie dem Solvenskomplex ist. Deshalb findet sich im folgenden Kapitel eine alternative Variante zur Bestimmung der systembeschreibenden Geschwindigkeits- und Stabilitätskonstanten.

#### 3.4.2. Solvenskomplex als Ausgangsspezies

Wird die Gleichgewichtsreaktion aus Abbildung 3.15 vom Solvenkomplex ausgehend betrachtet, so sollte prinzipiell ebenfalls die Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion möglich sein. Im Vergleich mit der im vorigen Kapitel beschriebenen Herangehensweise ergeben sich dabei sogar eine Reihe von Vorteilen:

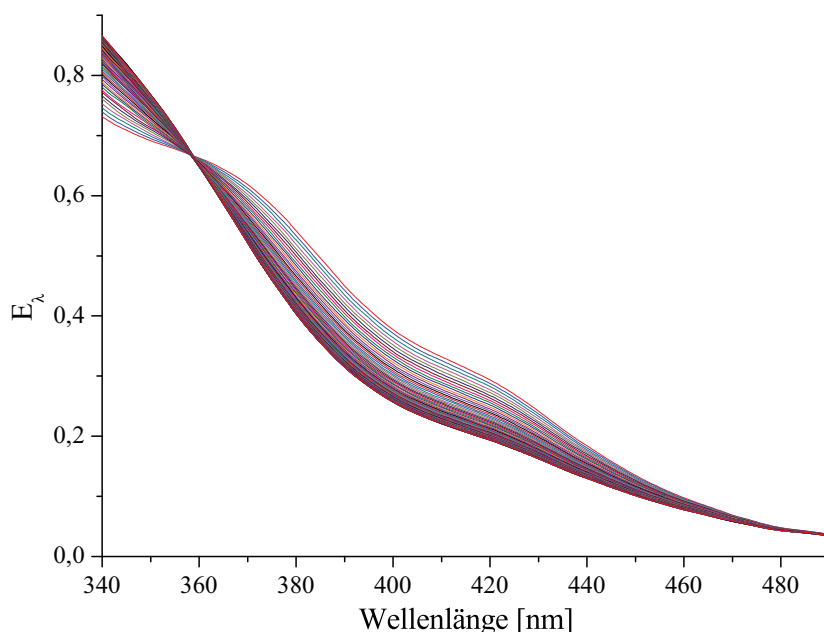
- Die kommerziell erhältlichen Diolfefinkomplexe können nach der Hydrierung des Diolefins direkt eingesetzt werden. Probleme, die aus „Lösungsmiteileinschlüssen“ in den kristallinen Aromatenkomplexen resultieren, entfallen.
- Dass koordinierende Lösungsmittel (z. B. Methanol) kann direkt anstelle von in Kapitel 3.4.1 notwendigen Lösungsmittelgemischen verwendet werden.
- Die bestimmten Pseudostabilitätskonstanten wären direkt mit denen von *Halpern et al.* publizierten,<sup>103–105</sup> sowie mit denen über die statisch, klassische Methode der Titration ermittelten Stabilitäten vergleichbar (Kapitel 3.3.2), weil das Lösungsmittel im absoluten Überschuss vorliegt.

Aus später zu nennenden Gründen, muss für dieses Kapitel auf die Austestung der Methode am bisherigen Beispielkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$  verzichtet werden. Daher werden alle folgenden Darstellungen und Rechnungen am Beispiel des Toluolkomplexes mit dem Liganden Et-DuPhos beschrieben.

Auch für diese Variante war von einer schnellen Einstellung des Gleichgewichtes auszugehen, daher wurden alle Messungen ebenfalls mit dem Diodenarray in Verbindung mit der „stopped-flow“-Apparatur durchgeführt. Dabei enthielt eine der zwei Spritzen den Solvenskomplex. Um diesen mit dem Liganden Et-DuPhos zu generieren, wurde der COD-Komplex mit der in Tabelle 2.1, Seite 17 dargestellten Vorhydrierzeit in Methanol hydriert. Für die zweite Lösung wurde der Aromat ebenfalls in Methanol gelöst. In der anschließenden Vermischung der Lösungen in der Mischkammer der „stopped-flow“-Apparatur wurden Verhältnisse von maximal 1 : 12 (Rhodium : Aromat) eingestellt. Deutlich größere Überschüsse an Aromat würden die Hinreaktion, formal 2. Ordnung, auf eine Pseudoreaktion reduzieren. Außerdem würde die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes bei zu großer Aromatenkonzentration in Richtung des Aromatenkomplexes verschoben werden, woraus im Extremfall eine irreversible Reaktion mit der Konsequenz resultieren würde, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion nicht mehr mit ausreichender Präzision zugänglich ist.

In Abbildung 3.17 ist beispielhaft das Reaktionsspektrum für die Einstellung des Gleichgewichtes von  $5,32 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  mit  $4,68 \cdot 10^{-3}$  mol/l Toluol (was einem Verhältnis von 8,8 entspricht) in Methanol dargestellt. Wie auch im vorangegangenen Kapitel gezeigt, ist die zu erwartende reversible Reaktion kinetisch einheitlich, und nur durch eine Reaktionslaufzahl zu beschreiben (siehe auch Tabelle A.1).

Bestätigt wird diese Annahme durch den im Reaktionsspektrum sichtbaren isosbestischen Punkt (Abbildung 3.17) sowie durch die resultierenden Geraden im dazugehörigen Extinktionsdiagramm (Abbildung 3.18).



**Abbildung 3.17:** UV-vis-Reaktionsspektrum für die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion des  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  ( $5,32 \cdot 10^{-4}$  mol/l) mit Toluol ( $4,68 \cdot 10^{-3}$  mol/l) zum entsprechenden Aromatenkomplex.

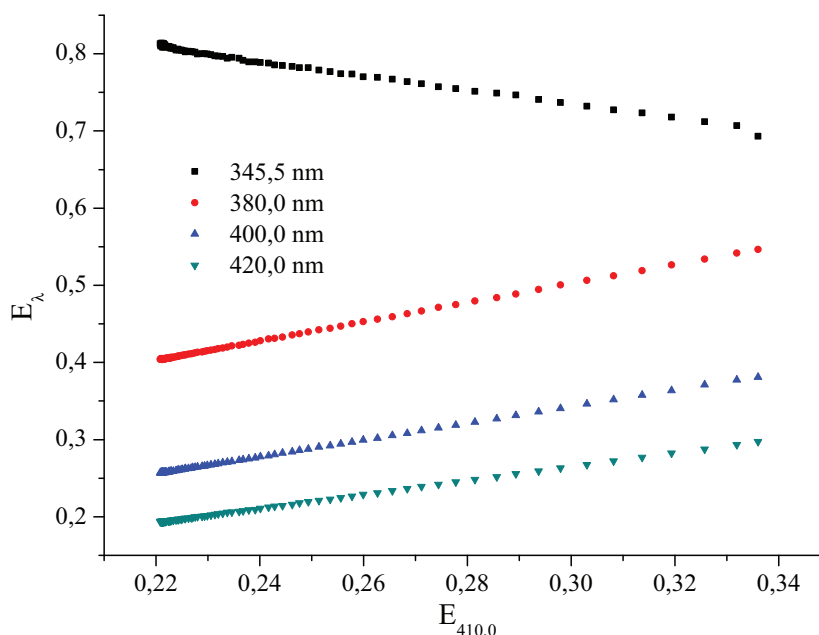
Da für dieses spezielle Reaktionsmodell kein Algorithmus für die Auswertung in der Software Specfit/32<sup>TM</sup> implementiert war, musste zunächst eine Auswertung dieser Reaktion erstellt werden.

In der Literatur werden für die Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Regel Konzentrations-Zeit Daten genutzt. Um diese allerdings aus den gemessenen UV-vis-Spektren als Summenabsorption (*Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz*, Gleichung 1.2) zu ermitteln, ist es notwendig, die molaren Extinktionkoeffizienten  $\epsilon_{\lambda,i}$  der beteiligten Reaktionspartner zu bestimmen. Dafür müssen die Absorptionen des jeweiligen Komplexes für verschiedene Konzentrationen bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden. Eine Auftragung dieser Absorptionen in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration führt dann zu einer Ursprungsgeraden und enthält im Anstieg den gesuchten molaren Extinktionkoeffizienten  $\epsilon_{\lambda,i}$ . Die Aromatenkomplexe liegen aber aufgrund des Gleichgewichtes in einem koordinierenden Lösungsmittel immer im Gemisch mit dem Solvenskomplex vor, was die Ermittlung der molaren Extinktionskoeffizienten sehr erschwert.

Es musste deshalb ein Algorithmus gefunden werden, der nur mit Hilfe der während der Reaktion gemessenen Absorptionen die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion gestattet.

Für komplexere Reaktionsmechanismen gibt es in der Regel keine direkten analytischen Lösungen der resultierenden Differentialgleichungssysteme. In solchen Fällen bietet sich die Methode der „Formalen Integration“ an. Die „Formale Integration“ in





**Abbildung 3.18:** Resultierendes Extinktionsdiagramm für das Reaktionsspektrum in Abbildung 3.17 beispielhaft für ausgewählte Wellenlängen.

Kombination mit UV-vis-spektroskopischen Daten ist ganz besonders im Arbeitskreis von *Mauser* entwickelt, sowie später unter Anderen durch *Polster* und *Perkampus* weitergeführt und ausführlich beschrieben worden.<sup>18,95</sup>

In Anlehnung an diese Arbeiten wurden für die Gleichgewichtseinstellung nach Abbildung 3.15  $A + B \xrightleftharpoons[k'_{-1}]{k_1} C$  zwei ähnliche Herleitungen abgeleitet. Zum einen über Linearisierung, die allerdings den Absorptionsendwert im Gleichgewicht benötigt und zum anderen über eine multiple Linearisierung, die nur die im Reaktionsverlauf gemessenen Absorptionen verwendet, aber keine Kenntnis der Anfangs- oder Endwerte voraussetzt. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der ersten Methode vorgestellt.

#### Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen durch eine lineare Regression unter Verwendung des Absorptionsendwertes $E_{\lambda,\infty}$ im Gleichgewicht

Eine Lösung für das aus Abbildung 3.15 resultierende Differentialgleichungssystem ist die folgende Gleichung 3.7, deren ausführliche Herleitung sich im Anhang A.4.2 findet.

$$\frac{\ln \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}}{E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}} \right)}{t - t_0} = -z_1 - z_2 \frac{\int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}) dt}{t - t_0} \quad (3.7)$$

$$\text{mit } z_1 = k_1 ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) + k_{-1} \quad \text{und} \quad z_2 = \frac{k_1}{Q_{\lambda}}$$



Nach der numerischen Bestimmung des Integrals auf der rechten Seite mit der Gleichung 3.8 nach *J. Buhrow*<sup>138i</sup>, lassen sich die Werte  $z_1$  und  $z_2$  graphisch aus dem Anstieg sowie dem Achsenabschnitt nach Gleichung 3.7 ermitteln.

$$\frac{F_1 + 2F_2}{3} = \frac{h}{72} (25y_0 + 65y_1 - 27y_2 + 11y_3 - 2y_4) \quad (3.8)$$

Obwohl die auf diesem Weg ermittelten Werte  $z_1$  und  $z_2$  formal die Geschwindigkeitskonstanten enthalten, sind diese noch nicht direkt zugänglich da die dafür benötigten Konzentrationen im eingestellten Gleichgewicht  $[A]_\infty$  und  $[B]_\infty$  nicht bekannt sind. Daher ist im Anhang A.4.2 ein Weg aufgezeigt, in dem stattdessen die bekannten Anfangskonzentrationen  $[A]_0$  und  $[B]_0$  sowie  $z_1$  und  $z_2$  verwendet werden können, um die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k'_{-1}$  zu erhalten. Die dafür abgeleitete Gleichung 3.9 lautet wie folgt.

$$z_1 + z_2 (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) = k_1 ([A]_0 + [B]_0) + k_{-1} \quad (3.9)$$

Aus der linearen Auftragung von  $z_1 + z_2 (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty})$  gegen die Summe der Anfangskonzentration der Ausgangsstoffe  $[A]_0 + [B]_0$  sind die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  aus dem Anstieg und  $k'_{-1}$  aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate erhältlich. Nachteilig an dieser Auswertung ist allerdings, dass die Koeffizienten  $z_1$  und  $z_2$  für verschiedene Messungen bei variierten Einwaagekonzentrationen zuvor mit der Integralgleichung 3.7 bestimmt werden müssen.

Für das Reaktionsspektrum in Abbildung 3.17 ist die Linearisierung nach Gleichung 3.7 für die Absorption bei der Wellenlänge 414,0 nm dargestellt, Abbildung 3.19.

Die Gerade bestätigt zunächst einmal den erwarteten linearen Zusammenhang.

Aus den für verschiedene Ausgangsverhältnisse  $[A]_0$  und  $[B]_0$  bestimmten Werten  $z_1$  und  $z_2$  können nun mit Hilfe von Gleichung 3.9 die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k'_{-1}$  graphisch ermittelt werden. Diese kinetisch-spektroskopische Auswertung der Reaktion nach Gleichung 3.9 ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

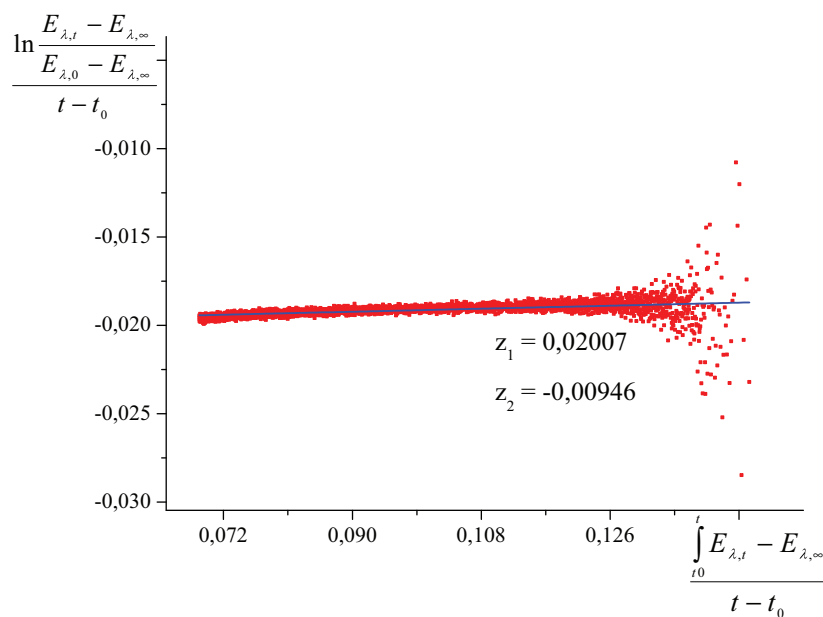
Aus den errechneten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich mit dem Zusammenhang 3.6 eine Stabilitätskonstante für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{Methyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  von 110 l/mol. Dieser Wert stimmt etwa mit dem aus der klassischen Titration bestimmten Wert von 132 l/mol überein. Die kinetische Betrachtungsweise der Gleichgewichtseinstellung liefert also prinzipiell dieselben Ergebnisse wie die thermodynamische.

Zur generellen Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für dieses Modell ist die vorgestellte Methode allerdings nur bedingt geeignet. Der große Nachteil dieser Art der Auswertung ist die notwendige Kenntnis von  $(E_{\lambda,\infty})$  sowie  $(E_{\lambda,0})$  für beide Gleichungen

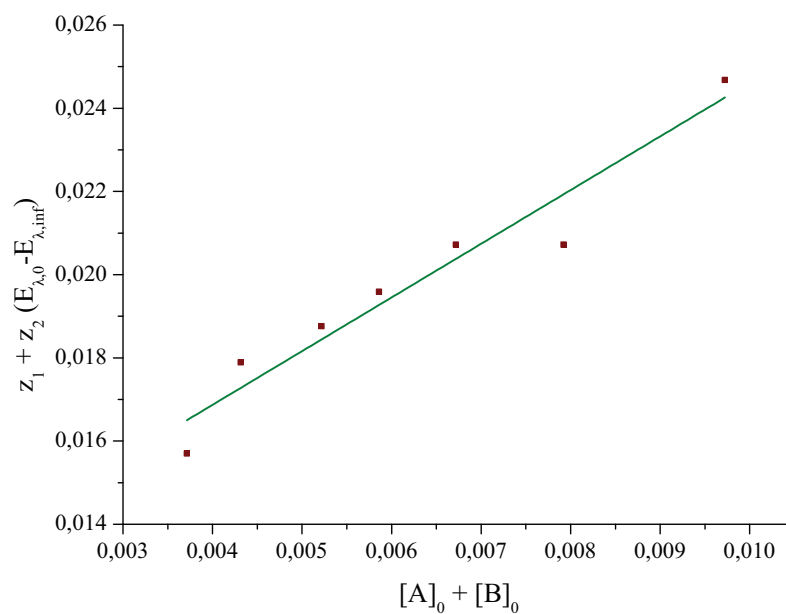
---

<sup>i</sup>Diese Gleichung ist ein gewichtetes Mittel der bekannten Integrationsformeln von *Kepler* (2 Streifen) und *Newton* (3 Streifen).

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{1}{24} \cdot h (9y_0 + 19y_1 - 5y_2 + y_3) && (\text{Newton-Kepler}) \\ F_2 &= \frac{1}{24} \cdot h (8y_0 + 23y_1 - 11y_2 + 5y_3 - y_4) && (2 \times \text{Newton-Kepler}) \end{aligned}$$



**Abbildung 3.19:** Beispielhafte Linearisierung nach Gleichung 3.7 zur Berechnung der Koeffizienten  $z_1$  und  $z_2$  (Wellenlänge 414,0 nm).



**Abbildung 3.20:** Auswertung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Solvens- und Toluolkomplex mit dem Liganden Et-DuPhos nach Gleichung 3.9. Aus dem Anstieg der Geraden folgt für  $k_1 = 1,29 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und für den Achsenabschnitt  $k'_{-1} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

3.7 und 3.9. Als ein weiterer Nachteil ist zu nennen, dass die bisher vorgestellten Auswertungen nur für eine Wellenlänge gelten. Deshalb wird im nächsten Abschnitt eine Methode vorgestellt, die problemlos einerseits die gesamte Absorptionsmatrix nutzt und andererseits nicht auf die Größen  $E_{\lambda,\infty}$  sowie  $E_{\lambda,0}$  angewiesen ist.

#### **Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen durch eine multiple lineare Regression ohne zusätzliche Bestimmung von Absorptionsanfangs- $E_{\lambda,0}$ und Absorptionsendwerten $E_{\lambda,\infty}$**

Ebenfalls vom zugehörigen Differentialgleichungssystem des Reaktionsmodells in Abbildung 3.15 ausgehend, lässt sich mit Hilfe der „Formalen Integration“ folgende Gleichung ableiten.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + (\zeta_1 - \zeta_2 E_{\lambda,0} + \zeta_3 E_{\lambda,0}^2) (t - t_0) - (\zeta_2 + 2\zeta_3 E_{\lambda,0}) \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt \quad (3.10)$$

Die Herleitung für diesen Zusammenhang befindet sich im Anhang A, Abschnitt A.4.3. Diese Beziehung ermöglicht entgegen der vorangehenden Möglichkeit eine Auswertung ohne  $E_{\lambda,0}$  und/oder  $E_{\lambda,\infty}$ , die Absorption  $E_{\lambda,t}$  kann direkt eingesetzt werden.

Mit Hilfe der Gleichung 3.10<sup>i</sup>, sowie den gemessenen Absorptionen ( $E_{\lambda,t}$ ) und der dazugehörigen Zeitdifferenz ( $t - t_0$ ) resultiert ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem, aus dem die Koeffizienten berechnet werden können. Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

$$\zeta_1 = k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot Q_\lambda \quad (3.11)$$

$$\zeta_2 = k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) + k_{-1} \quad (3.12)$$

$$\zeta_3 = \frac{k_1}{Q_\lambda} \quad (3.13)$$

Die Kombination aller drei Koeffizienten  $\zeta_i$  gestattet schließlich die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion für eine Wellenlänge. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, dass für eine einzige definierte Ausgangssituation bezüglich  $[A]_0$  und  $[B]_0$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k'_{-1}$  gemäß den Gleichungen 3.14 und 3.15 direkt erhältlich sind.

$$k_1 = \sqrt{\frac{\zeta_1 \cdot \zeta_3}{[A]_0 \cdot [B]_0}} \quad (3.14)$$

$$k_{-1} = \zeta_2 - k_1 ([A]_0 + [B]_0) \quad (3.15)$$

Bei der Betrachtung des Koeffizienten  $\zeta_2$  fällt auf, dass dieser bereits beide Geschwindigkeitskonstanten enthält (Gleichung 3.12). Eine Auftragung von  $\zeta_2$  als Funkti-

---

<sup>i</sup>Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit Gleichung 3.10 müssen zunächst die beiden Integrale numerisch nach Gleichung 3.8 bestimmt werden.

on der Summe verschiedener Anfangskonzentrationen  $[A]_0 + [B]_0$  ergibt einen linearen Zusammenhang aus dessen Anstieg ebenfalls die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion und aus dem Achsenabschnitt für die Rückreaktion zugänglich sind. Dabei scheint es zunächst nachteilig, dass man die Geschwindigkeitskonstanten nur erhält, wenn eine ausreichende Anzahl von Messungen mit variierten Anfangskonzentrationen  $[A]_0$  und  $[B]_0$  zur Verfügung stehen. Durch die kurze Reaktionszeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, sowie die Verwendung der „stopped-flow“-Apparatur lassen sich jedoch in kurzer Zeit viele Messungen realisieren.

Zur Auswertung beider genannter Möglichkeiten wurde ein MATLAB®-Programm erstellt, welches für die Bearbeitung lediglich die gemessene Absorptionsmatrix, den Zeitvektor sowie die Anfangskonzentrationen benötigt (Anhang D.2). Nach der Berechnung mit diesem Programm werden die aus der Kombination der drei Koeffizienten (Gleichungen 3.14 und 3.15) über alle berechneten Wellenlängen gemittelten Geschwindigkeitskonstanten ausgegeben. Zusätzlich wird eine graphische Ausgabe generiert, in welcher der gemessene Absorptions-Zeit-Verlauf mit einem aus den ermittelten Werten für  $k_1$ ,  $k'_{-1}$  und  $Q_\lambda$  zurückgerechneten Verlauf verglichen wird<sup>i</sup>. Die Übereinstimmung der zurückgerechneten Werte ist beispielhaft für die Wellenlänge 377,0 nm aus dem in Abbildung 3.17 dargestellten Reaktionsspektrum in folgender Abbildung 3.21 dargestellt.

Am Beispiel des Et-DuPhos sollen im folgenden Teil die Ergebnisse für beide Auswertemöglichkeiten stellvertretend vorgestellt werden. Mit der ersten Methode (Gleichungen 3.14 und 3.15) ergeben sich für  $k_1 = 1,663 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und für  $k'_{-1} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  was zu einer Stabilitätskonstante von 151 l/mol führt und gut mit den Werten aus der klassischen Titration übereinstimmt (132 l/mol)<sup>ii</sup>.

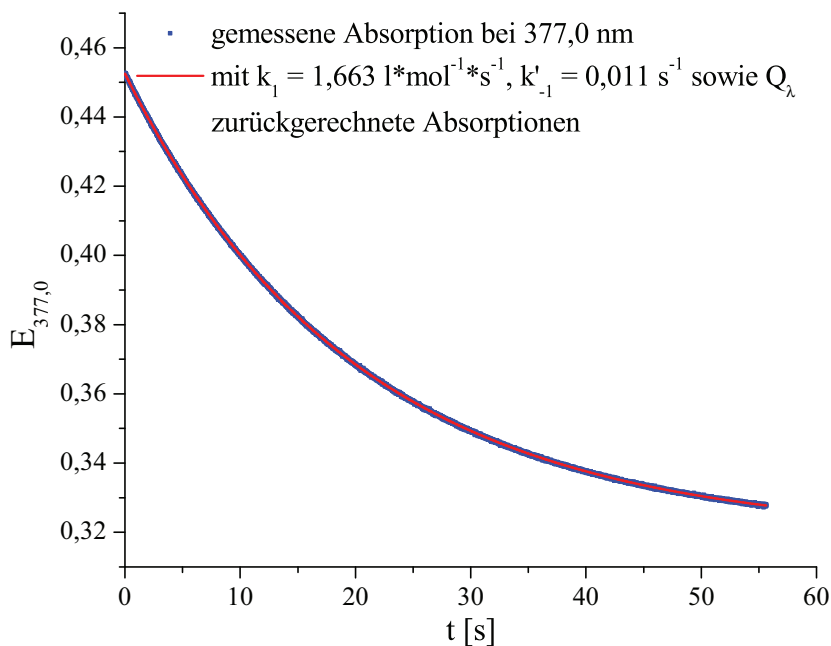
In der folgenden Abbildung 3.22 ist die zweite Möglichkeit der Auswertung nach Gleichung 3.12 mit Hilfe des Koeffizienten  $\zeta_2$  (bzw. dessen arithmetisches Mittel über alle gemessenen Wellenlängen) in Abhängigkeit von der jeweiligen Summe der Anfangskonzentration ( $[A]_0 + [B]_0$ ) aufgetragen.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion folgt aus dem Anstieg der Gerade ein Wert von  $k_1 = 1,516 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt eine Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion von  $k_{-1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Damit entsprechen auch diese beiden Konstanten denen über die im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Auswertung, vergleiche Abbildung 3.20. Desweiteren ergibt sich mit dem Zusammenhang in Gleichung 3.6 eine Stabilitätskonstante von 149 l/mol für den Kom-

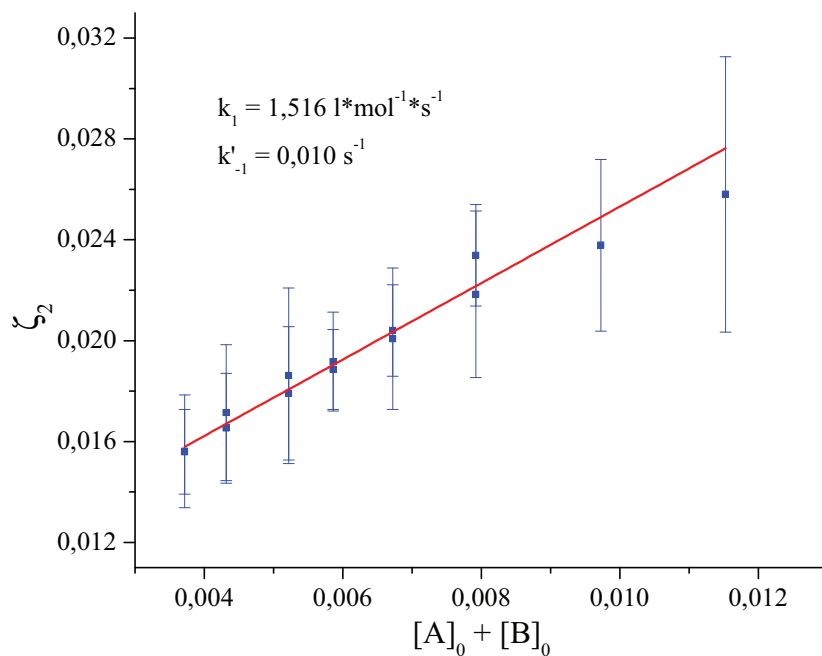
---

<sup>i</sup>Durch diese graphische Analyse fiel auf, dass die gemessenen Absorptionen ( $E_{\lambda,t}$ ) für die Gleichgewichtseinstellung mit dem Liganden DPPE sowie den Aromaten Benzol und Toluol im Anfangsbereich vom üblichen charakteristischen Kurvenverlauf abweichen (Anhang B, Abbildung B.8). Daher war eine Quantifizierung für beide DPPE-Aromatenkomplexe auf diesem Wege nicht möglich. Über die Ursachen kann nur spekuliert werden, womöglich erfolgt die Bildung des Aromatenkomplexes und/oder des Solvenskomplexes nicht direkt, sondern über ein Intermediat welches diese Auswertung stört. Da bei der klassischen Titration nur Ausgangs- und Endzustand betrachtet werden, wirkt sich diese vermutete Störung möglicherweise dort nicht aus.

<sup>ii</sup>Das in Abbildung 3.17 gezeigte Reaktionsspektrum für die Reaktion des Et-DuPhos-Solvenskomplexes mit Toluol wurde mit einem Spektrenintervall von 7 ms gemessen. Bei einer Gesamtreaktionszeit von 70 s sind folglich 10000 Spektren bei jeweils etwa 120 Wellenlängen für eine einzige Kombination  $[A]_0$  und  $[B]_0$  aufgenommen worden. Trotz dieser großen Datenmengen benötigt die Rechnung für das gewählte Beispiel mit dem Liganden Et-DuPhos nur etwa eine Minute.



**Abbildung 3.21:** Vergleich des gemessenen Absorptions-Zeit Verlaufes für die Wellenlänge 377,0 nm aus dem Reaktionsspektrum in Abbildung 3.17 mit den aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und  $Q_\lambda$  zurückgerechneten Absorptionen.



**Abbildung 3.22:** Auftragung der für variierte Anfangskonzentrationen nach Gleichung 3.10 ermittelten Werte von  $\zeta_2$  (blaue Punkte), sowie deren linearer Ausgleich (rote Linie).

### 3. Kationische Rhodium(bisphosphan)-aromatenkomplexe

plex  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{Methyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$  bei 25,0 °C, was mit den dargestellten Ergebnissen der anderen Methoden gut übereinstimmt.

Weil für die in Abbildung 3.22 dargestellte Auswertung nach  $\zeta_2$  mehrere Messungen bei variierten Anfangskonzentrationen nötig sind, sinkt die Gefahr, dass einzelne systematische Abweichungen in den Anfangskonzentrationen das Ergebnis verfälschen. Wegen dieses Vorteils und des nur geringfügigen experimentellen Mehraufwandes werden im Folgenden nur noch die Ergebnisse nach dieser Methode vorgestellt und diskutiert.

Neben den bereits vorgestellten Ergebnissen zur Toluolkomplexbildung mit dem Et-DuPhos wurden ebenfalls die Liganden Me-DuPhos, DIPAMP und Tangphos jeweils mit den Aromaten Benzol und Toluol vermessen. Eine Zusammenstellung der ermittelten Konstanten findet sich in Tabelle 3.5.

**Tabelle 3.5:** Nach Gleichung 3.10 und Gleichung 3.12 ( $\zeta_2$ ) ermittelte Geschwindigkeits- und Stabilitätskonstanten für verschiedene Liganden mit den Aromaten Benzol sowie Toluol unter Standardbedingungen (25,0 °C) im Vergleich mit den aus der klassischen Titration erhaltenen Stabilitätskonstanten.

Bisphosphanligand		$k_1$ [l · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$k'_{-1}$ [s <sup>-1</sup> ]	$K'_{\text{Aromat}}$ $k_1/k'_{-1}$	$K'_{\text{Aromat}}$ Titration
Me-DuPhos	Benzol	1,788	$1,7 \cdot 10^{-2}$	105	66
	Toluol	2,311	$1,6 \cdot 10^{-2}$	144	170
Et-DuPhos	Benzol	1,095	$1,4 \cdot 10^{-2}$	77	74
	Toluol	1,516	$1,0 \cdot 10^{-2}$	149	132
DIPAMP	Benzol	5,602	$1,1 \cdot 10^{-1}$	51	38
	Toluol	7,370	$4,0 \cdot 10^{-2}$	184	ca. 105
Tangphos	Benzol	76,500	$1,1 \cdot 10^0$	70	55
	Toluol	98,450	$8,7 \cdot 10^{-1}$	113	/

Im Vergleich mit den über die klassische UV-vis-spektroskopische Titration bestimmten Konstanten (letzte Spalte in Tabelle 3.5) ist festzustellen, dass die Ergebnisse insgesamt gut übereinstimmen. Die bereits von *Halpern et al.* gefundene höhere Stabilität des Toluolkomplexes gegenüber dem Benzolkomplex für DPPE findet sich ebenfalls für alle untersuchten Liganden.

Damit einhergehend sind alle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Solvenskomplexes mit Toluol größer als die für die entsprechende Reaktion mit Benzol. Genau umgekehrt verhält es sich mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion. Anders ausgedrückt, werden die Toluolkomplexe schneller gebildet und zerfallen langsamer als die entsprechenden Benzolkomplexe, was in der Konsequenz zu einer höheren Stabilität führt. Für die höhere Stabilität der Toluolkomplexe sind also *Hin- und Rückreaktion* verantwortlich.

Bemerkenswert ist die sehr hohe Aktivität des Tangphos-Liganden, die Gleichgewichtseinstellung war bereits nach ca. einer Sekunde abgeschlossen! Dies steht in Einklang mit der allgemein hohen katalytischen Aktivität von Tangphos-Komplexen,<sup>14</sup> siehe aber auch Kapitel 5.4.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich mit der Integralgleichung 3.10 sowie mit den daraus resultierenden zwei Möglichkeiten der Auswertung im Zusammenwir-

ken mit einem selbst erstellten, sehr leistungsfähigen MATLAB<sup>®</sup>-Programm die Bildung und der Zerfall von Aromatenkomplexen als Funktion der Zeit durch Anwendung der Diodenarray-“stopped-flow“-Technik kinetisch beschreiben lassen. Damit eröffnet sich auch die Möglichkeit die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, was Informationen zu Aktivierungsgrößen ( $\Delta S^\ddagger$ ;  $\Delta H^\ddagger$ ;  $\Delta G^\ddagger$ ) der Aromatenkomplexe erlaubt.

#### Temperaturabhängige Stabilitätskonstanten für Aromatenkomplexe des Rhodiums

Die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mit der *Eyring*-Gleichung beschreiben:

$$k_i = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_i^\ddagger / R} e^{-\Delta H_i^\ddagger / RT} \quad \text{bzw.} \quad \ln \left( \frac{k_i}{T} \right) = \ln \left( \frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S_i^\ddagger}{R} - \frac{1}{T} \frac{\Delta H_i^\ddagger}{R} \quad (3.16)$$

(mit  $k_B$  = Boltzmann-Konstante,  $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum,  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $\Delta S^\ddagger$  = Aktivierungsentropie,  $\Delta H^\ddagger$  = Aktivierungsenthalpie)

Die temperaturabhängigen Spektren für die Beispielreaktion der Umsetzung des Et-DuPhos-Methanolkomplexes mit Toluol wurden für die Temperaturen 10,0; 15,0; 20,0 und 35,0 °C<sup>i</sup> (die Konstanten für 25,0 °C sind ja bereits bekannt) gemessen und die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der vorgestellten MATLAB<sup>®</sup>-Routine bestimmt.

In Abbildung 3.23 sind die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gleichung 3.16 grün für die Hinreaktion ( $k_1$ ), und braun für die Rückreaktion ( $k'_{-1}$ ) beispielhaft dargestellt.

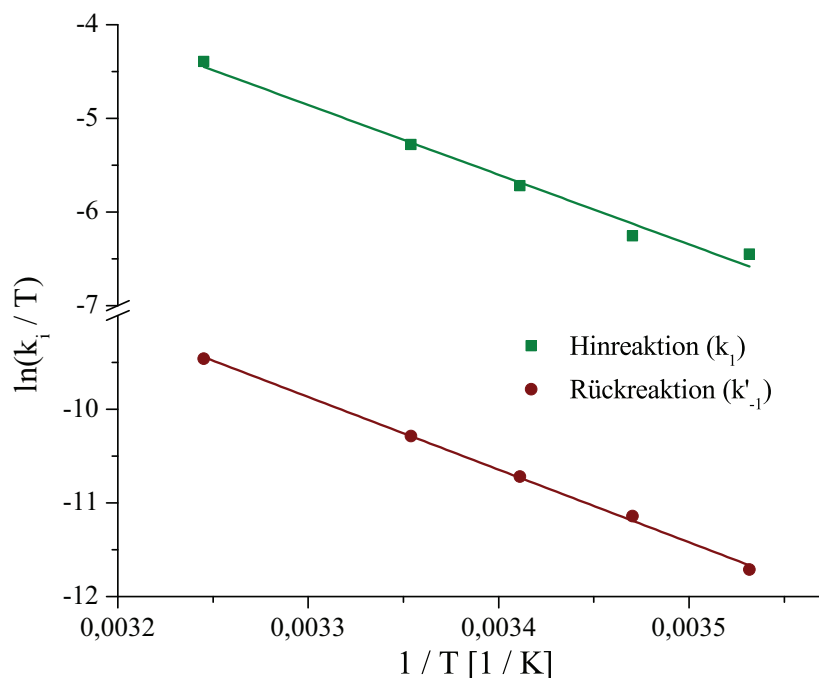
Erwartungsgemäß ist für beide Reaktionen ein linearer Zusammenhang zu erkennen, aus welchen  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  zugänglich sind. Die Ergebnisse analoger Untersuchungen mit den Liganden Me-DuPhos, DIPAMP und Tangphos sowie den Aromaten Benzol und Toluol sind in den Tabellen 3.6 und 3.7 zusammengefasst.

Streng genommen gilt die *Eyring*-Gleichung jedoch nur für Elementarreaktionen. Folglich müsste die ermittelte Pseudokonstante 1. Ordnung für die Rückreaktion zunächst noch durch die aus der Stöchiometrie resultierende quadrierte Konzentration des Lösungsmittels Methanol dividiert werden, um die eigentliche Geschwindigkeitskonstante formal 3. Ordnung zu erhalten, die jedoch sehr unwahrscheinlich ist.<sup>63,136</sup>

Durch Berücksichtigung der Konzentration des Lösungsmittels in der *Eyring*-Gleichung wird ersichtlich, dass sich die Konzentration desselben nur im Entropietherm bemerkbar macht. Damit ist für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion folgende, modifizierte *Eyring*-Gleichung gültig (vergleiche

<sup>i</sup>Die Temperierung der Küvette in der Glove-Box erfolgte über einen externen Thermostaten. Für die Einstellung der Temperatur der Ausgangslösungen wurde für jede neue Temperaturserie eine Zeit von ca. einer Stunde eingehalten und anschließend eine neue Basislinie registriert.





**Abbildung 3.23:** Nach Gleichung 3.16 aufgetragene Temperaturabhängigkeit für  $k_1$  und  $k'_{-1}$ . Jeder Wert  $k_i$  wurde dabei aus 10 Einzelmessungen erhalten.

Anhang Kapitel A.5).

$$k'_{-1} = k_{-1} \cdot [MeOH]^2 = \frac{k_B T}{h} e^{\ln([MeOH]^2) + \Delta S_i^\ddagger / R} e^{-\Delta H_i^\ddagger / RT} \quad (3.17)$$

Aus der Gleichung 3.17 folgt, dass eine „Nichtberücksichtigung“ der Lösungsmittelkonzentration bei der graphischen Auswertung der *Eyring*-Gleichung nur zu einer Parallelverschiebung der Geraden in Richtung größerer Aktivierungsentropie führt. Da eine solche durch die Lösungsmittelkonzentration verursachte Parallelverschiebung unabhängig vom verwendeten Liganden sein sollte, und somit für jede Messung identisch ist, scheint ein Vergleich der *relativen* freien Standardreaktionsenthalpien („ $\Delta_R G^\ominus$ “) sinnvoll. Dies hat jedoch zur Folge, mit der Methanolkonzentration von 24,6 mol/l bei 25,0 °C, dass  $\Delta_R G^\ominus$  eigentlich größer als angegeben ist<sup>i</sup>. Es muss an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen werden, dass aus den genannten Gründen die in Tabelle 3.7 für die Rückreaktion (Aromatenkomplex zu Solvenskomplex) angegebenen Aktivierungsentropien („ $\Delta S^\ddagger$ “) und damit einhergehend die freien Standardaktivierungsenthalpien („ $\Delta G^\ddagger$ “) sowie die freien Standardreaktionsenthalpien („ $\Delta_R G^\ominus$ “) nur als relative, für dieses Reaktionsmodell in Methanol gültige Werte zu betrachten sind!

<sup>i</sup>Da die Bildung des Solvenskomplexes aus dem Aromatenkomplex (Rückreaktion in Abbildung 3.15) offensichtlich komplexer, die exakte Reaktionssequenz aber nicht bekannt ist, ergibt es keinen Sinn, die bekannte Konzentration an Methanol in Gleichung 3.17 zu berücksichtigen. Aus diesem Grunde werden für die betrachtete Rückreaktion nur relative Aktivierungsentropien und damit zusammenhängende Größen diskutiert. Die entsprechenden Werte in der Tabelle 3.7 sind deshalb in Anführungszeichen gesetzt.



**Tabelle 3.6:** Nach Gleichung 3.16 bestimmte Enthalpie- und Entropiewerte der Hinreaktion ( $k_1$ ) vom Solvens- zum Aromatenkomplex für verschiedene Liganden.

Bisphosphanligand		$\Delta H^\#$ kJ/mol	$\Delta S^\#$ J/(mol·K)	$\Delta G^\#$ kJ/mol
Me-DuPhos	Toluol	63,4	-24,7	70,7
	Benzol	60,7	-36,1	71,4
Et-DuPhos	Toluol	61,8	-33,7	71,9
	Benzol	73,7	4,4	75,1
DIPAMP	Toluol	54,9	-41,2	67,2
	Benzol	81,9	43,3	69,1
Tangphos	Toluol	61,7	1,3	61,2

**Tabelle 3.7:** Nach Gleichung 3.16 bestimmte Enthalpie- und Entropiewerte der Rückreaktion ( $k'_{-1}$ ) vom Aromaten- zum Solvenskomplex für verschiedene Liganden.

Bisphosphanligand		$\Delta H^\#$ kJ/mol	„ $\Delta S^\#$ “ J/(mol·K)	„ $\Delta G^\#$ “ kJ/mol	„ $\Delta_R G^\ominus$ “ kJ/mol
Me-DuPhos	Toluol	63,6	-66,7	83,5	-12,8
	Benzol	67,6	-53,2	83,5	-12,1
Et-DuPhos	Toluol	64,5	-66,9	84,4	-12,5
	Benzol	65,0	-62,7	83,6	-8,5
DIPAMP	Toluol	65,2	-53,6	81,2	-14,0
	Benzol	57,3	-71,9	78,7	-9,6
Tangphos	Toluol	51,9	-71,6	73,2	-12,0

Die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit lassen sich wie folgt zusammenfassen: Es ist festzustellen, dass der relative Energiegewinn ( $\Delta_R G^\ominus$ ) vom Solvenskomplex zum jeweiligen  $\eta^6$ -Aromatenkomplex im Prinzip unabhängig vom Liganden immer gleich ist. Dabei ist der Energiegewinn bei der Reaktion zum Toluolkomplex etwas größer als zum entsprechenden Benzolkomplex. Dies geht mit der beobachteten höheren Stabilität der Toluolkomplexe einher und hat seine Ursache wahrscheinlich, wie bereits auf Seite 46 diskutiert, in der im Vergleich zum Benzol höheren Elektronendichte im  $\pi$ -System des Toluol.

## 3.5. Zusammenfassung

Solvenskomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2][\text{BF}_4]$  reagieren mit zahlreichen Aromaten unter Ausbildung von Aromatenkomplexen. Mit den Aromaten Benzol, Toluol, Mesitylen, Anilin, Styrol und Anthracen konnten insgesamt 11 Rhodium-Aromatenkomplexe mit verschiedenen Liganden kristallin dargestellt und mittels NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Durch klassische UV-vis-spektroskopische Titration, d. h. die Messung des jeweils eingestellten Gleichgewichtes wurden Stabilitätskonstanten für Rhodiumkomplexe mit den Liganden Me-DuPhos, Et-DuPhos, DIPAMP, BINAP, DIOP, DPPB und Tangphos mit Benzol sowie Toluol in Methanol bei 25,0 °C bestimmt.

Neben dieser statischen Methode wurde auch die dynamische Methode der Quantifizierung der Gleichgewichtseinstellung, sprich die zeitliche Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung angewandt. Durch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion ließ sich aus dem Verhältnis derselben ebenfalls die gesuchte Stabilitätskonstante ermitteln. Dabei kann sowohl von den einfach kristallisierbaren Aromatenkomplexen als auch von den Solvenskomplexen ausgegangen werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Betrachtung des Gleichgewichtes ausgehend vom Solvenskomplex die beste Variante darstellt. Darüber hinaus wurde die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten im Bereich von 10,0 bis 35,0 °C bestimmt.

Weiterhin wurde erstmals gezeigt, dass die im Vergleich zum Benzolkomplex jeweils höhere Stabilität des analogen Toluolkomplexes aus der schnelleren Hin- *und* der langsameren Rückreaktion resultiert.

# 4. Kinetische Untersuchungen zur Bildung von Metallazyklopentanen des Hafnium und Zirkonium mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie

## 4.1. Einführung

Das folgende Kapitel stellt Ergebnisse vor, die aus einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Rosenthal* innerhalb des „Graduiertenkollegs 1213“ hervorgegangen und bereits publiziert worden sind.<sup>139</sup>

In der selektiven Oligomerisierung von Ethylen sind Metallazyklen Schlüsselintermediate für die Herstellung von linearen  $\alpha$ -Olefinen. Insbesondere solche des Titans, Zirkoniums und Hafniums dienen dabei als Modellkomplexe aktiver Katalysatoren.<sup>139–141</sup>

Ziel der Untersuchungen war es, anhand entsprechender Modellreaktionen Beiträge zum mechanistisch-kinetischen Verständnis der Ethylen-Oligomerisierung zu liefern. Dazu wurde eine Kombination aus zwei spektroskopischen Methoden verwendet. Während die langsamere NMR-Spektroskopie wertvolle Strukturinformationen liefert und sich damit besonders für die Charakterisierung der Ausgangskomplexe und Reaktionsprodukte eignet, wird die wesentlich schnellere UV-vis-Spektroskopie genutzt, um im recht kurzen Zeitfenster der ablaufenden Reaktionen die Bildung sowie den Zerfall von Intermediaten verfolgen zu können.

Konkret sollte versucht werden, Reaktionen von Komplexen des Typs *rac*-(ebthi)-M( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (ebthi = 1,2-Ethylen-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydroindenyl), **1-Zr**: M = Zr, **1-Hf**: M = Hf) mit Ethylen kinetisch zu quantifizieren.

## 4.2. Reaktion von *rac*-(ebthi)Zr( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) mit Ethylen

Zunächst in der Arbeitsgruppe *Rosenthal* durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben die in Abbildung 4.1 dargestellte Reaktionssequenz. Demnach wird aus dem Ausgangskomplex **1-Zr** in einer Folgereaktion, wobei jeder Teilschritt jeweils einer Reaktion 2. Ordnung entspricht, über das Intermediat Zirkonazyklopenten **2-Zr** das Zirkonazyklopentan **3-Zr**. Zur Vereinfachung der Kinetik bietet es sich an, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die Konzentration des Ethylen konstant ist. So läßt sich die Reaktionsordnung für jeden der Teilschritte der Folgereaktion auf jeweils

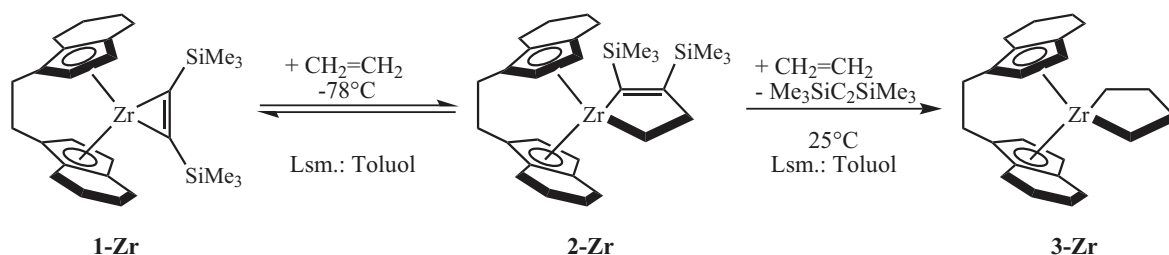


Abbildung 4.1: Reaktionssequenz für die Reaktion von **1-Zr** mit Ethylen.

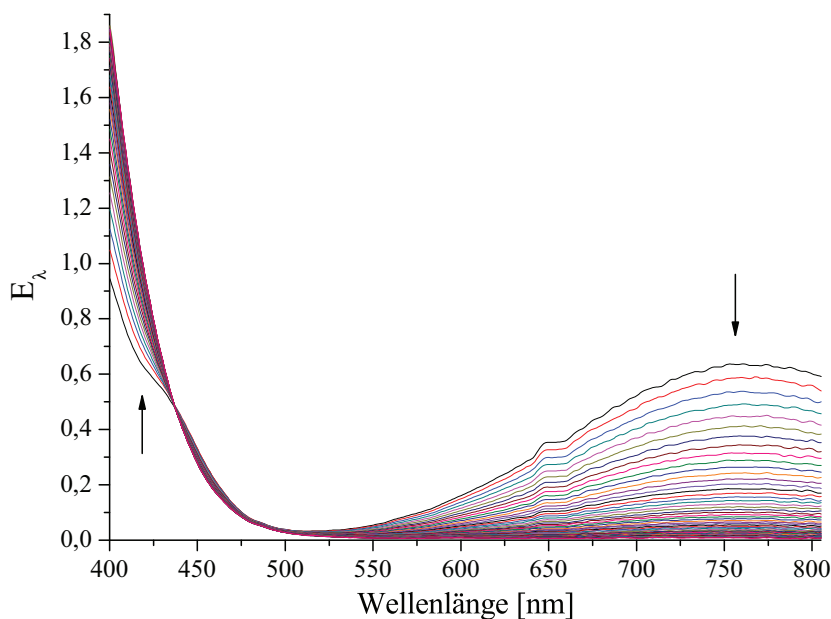
eine Pseudoreaktion 1. Ordnung reduzieren. Bei Raumtemperatur ist das Intermediat **2-Zr** im NMR-Spektrum nicht zu detektieren. Erst bei  $-63^\circ\text{C}$  konnte dieses Intermediat zweifelsfrei NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da **2-Zr** bei Raumtemperatur instabil ist, disproportioniert es nach Erwärmen in **1-Zr** und **3-Zr**.<sup>52,53</sup>

Da der bei  $-78^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch detektierbare Komplex **2-Zr** bei Raumtemperatur nicht nachzuweisen ist, zeigt, dass er bei erhöhter Temperatur offenbar sehr schnell abreagiert. Deshalb wurde für die UV-vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen die „stopped flow“-Diodenarray Technik (siehe Einleitung) verwendet. Leider bietet der Aufbau der genutzten „stopped-flow“-Apparatur nicht die Möglichkeit der direkten Verwendung des gasförmigen Reaktionspartners Ethylen. Deshalb wurde für die Messung eine mit Ethylen gesättigte Toluollösung verwendet.

Weil unter Normaldruck gearbeitet wird und das Toluol als Lösungsmittel feststeht, wird die Ethylenkonzentration durch die Gaslöslichkeit des Ethylen in Toluol bestimmt.<sup>142–144</sup> Ein weiterer limitierender Faktor ergibt sich aus Folgendem: Generell gilt für Messungen in der UV-vis-Spektroskopie, dass die Absorption zwischen 0,1 und 1 liegen sollte.<sup>18</sup> Nach dem *Bouguer-Lambert-Beer*’schen Gesetz (Gleichung 1.1) setzt sich die Absorption aus dem Produkt von Extinktionkoeffizient, Konzentration und Schichtdicke zusammen. Die maximale Küvettenschichtdicke in der verwendeten Apparatur von 10 mm ist herstellerbedingt limitiert und ließ sich nicht weiter vergrößern. Damit war gleichzeitig die maximale Konzentration der im UV-vis-Bereich absorbierenden Spezies festgelegt. Aus den genannten Gründen ließ sich leider nicht der eigentlich für Pseudobedingungen optimale Überschuß von 1 : 100 (Metall : Ethylen) realisieren. Jedoch wurden Verhältnisse von 1 : 10 bis 1 : 35 realisiert, welche in etwa den gewünschten Pseudobedingungen nahe kommen.

Die Reaktion des **1-Zr** mit Ethylen wurde mehrfach für verschiedene Ausgangskonzentrationen  $[\text{Zr}]_0$  und  $[\text{Ethylen}]_0$  durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt für ein Verhältnis von 1 : 23,4 ( $0,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l **1-Zr** :  $1,17 \cdot 10^{-1}$  mol/l Ethylen) beispielhaft die in einem Intervall von 8 ms zyklisch gemessenen Spektren für die Reaktion von **1-Zr** mit Ethylen in Toluol.

Wie für eine Pseudoreaktion 1. Ordnung zu erwarten, ist ein isosbestischer Punkt bei 436,0 nm im Spektrum sichtbar. Die Geraden im Extinktionsdiagramm, welche aus der Auftragung ausgewählter Wellenlängen  $E_{\lambda,t}$  gegen die Absorptionen einer Referenzwellenlänge  $E_{800,0,t}$  resultieren, bestätigen außerdem, dass eine spektroskopisch einheitliche Reaktion vorliegt (Anhang B, Abbildung B.9).<sup>18,94</sup> Wie schon bei den Diolefinhydrierungen beschrieben, kann also keine Folgereaktion vorliegen. Gleichzeitig bestätigen sich so die Vorüberlegungen bezüglich der Reduzierung der Reaktionsordnung auf eine Pseu-



**Abbildung 4.2:** Reaktionsspektrum für die Reaktion von **1-Zr** ( $0,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l) mit Ethylen ( $1,17 \cdot 10^{-1}$  mol/l) in Toluol sowie einer Zykluszeit von 8 ms bei 25,0 °C.

doreaktion 1. Ordnung durch die konstante Ethylenkonzentration.

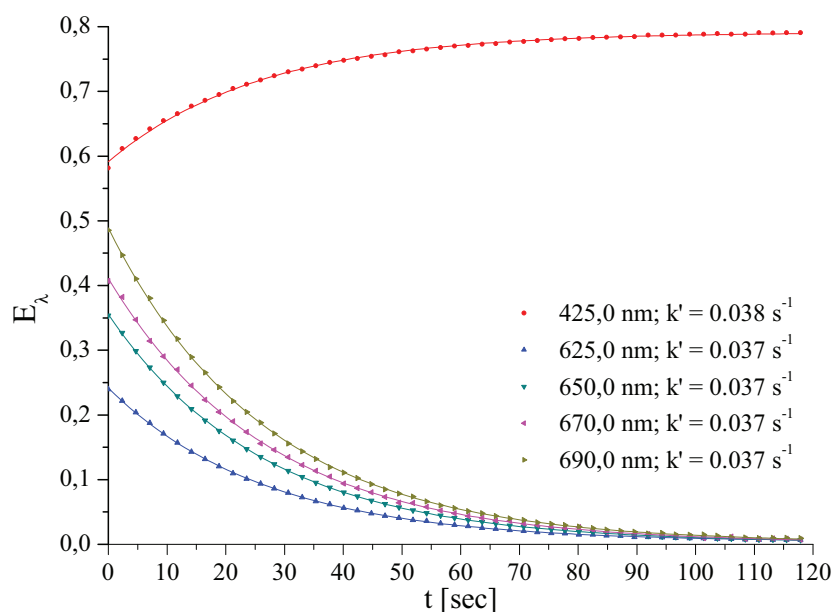
Um die gewünschte Pseudokonstante  $k' = k \cdot [\text{Ethylen}]$  zu bestimmen, wurden für alle vermessenen Verhältnisse<sup>i</sup> nichtlineare Ausgleichsrechnungen nach Gleichung 2.3 für eine Reaktion 1. Ordnung durchgeführt. Für das Reaktionsspektrum in Abbildung 4.2 ist diese Anpassung für ausgewählte Wellenlängen in Abbildung 4.3 beispielhaft dargestellt<sup>ii</sup> und ergab als Pseudogeschwindigkeitskonstante einen Wert von  $k' = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Löslichkeit von Ethylen in Toluol unter den gewählten Bedingungen wurde unter Anderen von *Waters* und *Clement* mit  $1,35 \cdot 10^{-1}$  mol/l bestimmt.<sup>142–144</sup>

Durch eine Auftragung der für verschiedene Anfangskonzentrationen ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten  $k'$  gegen die Konzentration des Ethylens konnte die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung aus dem Anstieg der resultierenden Ursprungsgerade bestimmt werden (Abbildung 4.4). Für die Reaktion von **1-Zr** mit Ethylen zum Zirkonacyclopentan **3-Zr** konnte auf diesem Wege bei 25,0 °C eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  errechnet werden.

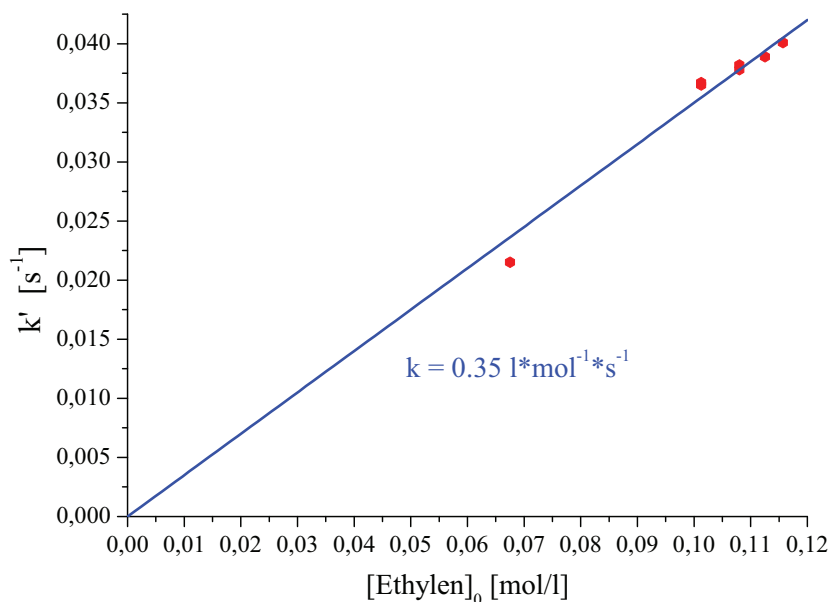
<sup>i</sup>Die Verhältnisse wurden in den folgenden Konzentrationsbereichen variiert:  $[\text{Zr}] = 3,7 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Ethylen}] = 7,3 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ .

<sup>ii</sup>Die grafisch dargestellten Beispiele sollen lediglich der Veranschaulichung dienen. Die eigentliche Bestimmung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten erfolgte auch für diese Reaktion mit dem Softwarepaket Specfit/32™.<sup>79–82</sup>

#### 4. Kinetische Untersuchungen zur Bildung von Metallazyklopentanen des Hafnium und Zirkonium mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie



**Abbildung 4.3:** Nichtlinearer Ausgleich ausgewählter Wellenlängen zur Bestimmung der Pseudogeschwindigkeitskonstante  $k'$  für das Reaktionsspektrum in Abbildung 4.2.

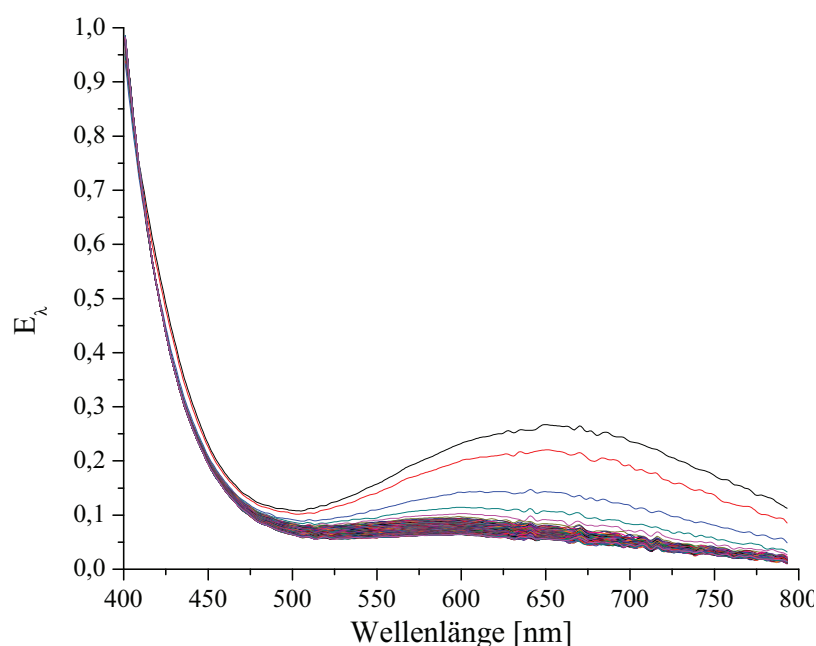


**Abbildung 4.4:** Auftragung der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die Ethylenkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.

### 4.3. Reaktion von *rac*-(ebthi)Hf( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) mit Ethylen

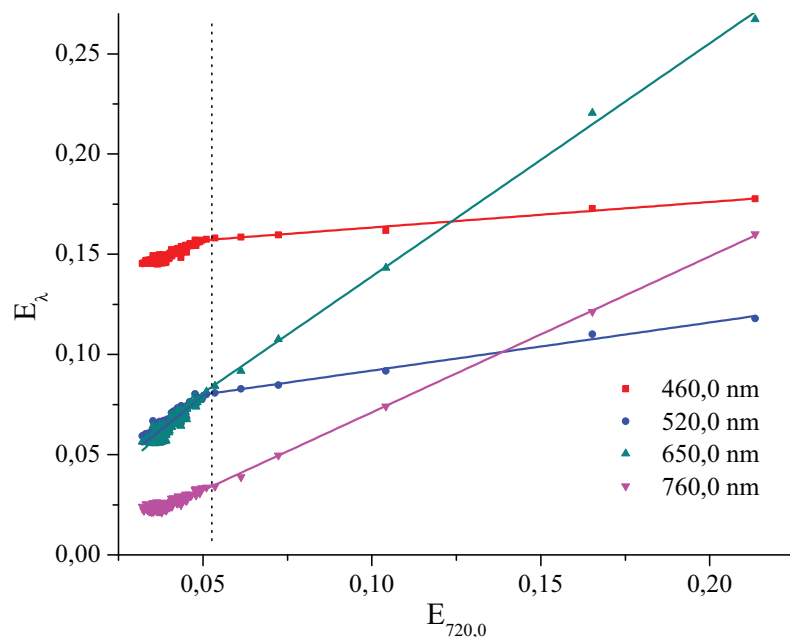
Für die analoge Reaktion mit den entsprechenden Hafniumkomplexen konnte aus Voruntersuchungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass der Hafniumkomplex **1-Hf** mit Ethylen prinzipiell in gleicher Weise wie der analoge Zirkoniumkomplex **1-Zr** reagiert.<sup>139,140</sup> Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktion jedoch bei Raumtemperatur auf der Stufe des Intermediates **2-Hf** stehen. Erst ab einer Temperatur von ca. 100 °C bildet sich der Hafnazyklopentankomplex **3-Hf**. Im Gegensatz zu **2-Zr** ist **2-Hf** bei Raumtemperatur also sehr stabil und stellt unter diesen Bedingungen das Endprodukt der Reaktion dar, daher sollte sich das System bei Raumtemperatur und konstanter Ethylenkonzentration auf eine Pseudoreaktion 1. Ordnung ( $A \xrightarrow{k'} B$ ) reduzieren lassen.

Auch für die Vermessung dieser Reaktion wurden Pseudobedingungen von 1 : 10 bis 1 : 30 (Hafnium : Ethylen) realisiert. Für das eingesetzte Verhältnis von 1 : 28 ( $0,4 \cdot 10^{-2}$  mol/l **1-Hf** :  $1,12 \cdot 10^{-1}$  mol/l Ethylen) ist in Abbildung 4.5 beispielhaft ein gemessenes Reaktionsspektrum dargestellt.



**Abbildung 4.5:** Reaktionsspektrum für die Reaktion von  $0,4 \cdot 10^{-2}$  mol/l **1-Hf** mit  $1,12 \cdot 10^{-1}$  mol/l Ethylen. Die Reaktion wurde in Toluol und einem Spektrenintervall von 5 ms bei 25,0 °C vermessen.

Überraschenderweise sind keine isobestischen Punkte im Reaktionsspektrum über die gesamte Reaktionszeit sichtbar. Damit einhergehend finden sich auch im Extinktionsdiagramm (Abbildung 4.6) keine Geraden. Vielmehr zeigt sich, dass das Extinktionsdiagramm durch jeweils zwei Geraden unterschiedlichen Anstiegs charakterisiert ist, die durch einen „Knickpunkt“ voneinander abgegrenzt sind. Diese experimentellen Befunde weisen auf eine Folgereaktion ( $A \xrightarrow{k'_1} B \xrightarrow{k'_2} C$ ) hin, deren erster Teilschritt



**Abbildung 4.6:** Extinktionsdiagramm für die Bildung von **2-Hf** aus **1-Hf** mit Ethylen für das Reaktionsspektrum in Abbildung 4.5 mit 720 nm als Referenzwellenlänge.

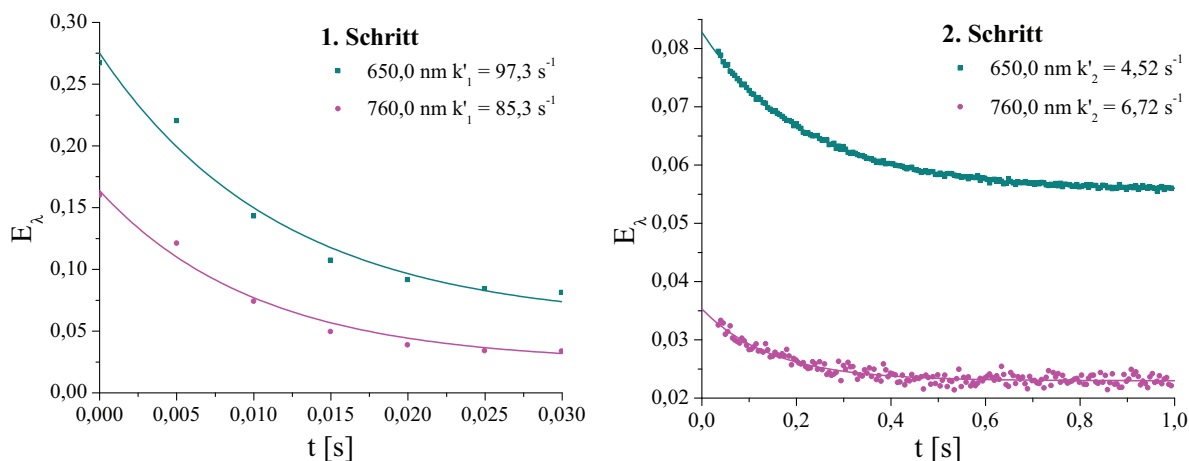
( $A \xrightarrow{k'_1} B$ ) wesentlich schneller ist, als der folgende zweite ( $B \xrightarrow{k'_2} C$ ).

Weil die beiden Teilschritte deutlich voneinander getrennt sind und sich jeder als Pseudoreaktion 1. Ordnung beschreiben läßt, bietet sich auch eine getrennte Auswertung an (Abbildung 4.7). So erhält man für das Verhältnis 1 : 28 Pseudogeschwindigkeitskonstanten von etwa  $91 \text{ s}^{-1}$  für den ersten sowie von  $5,6 \text{ s}^{-1}$  für den zweiten Schritt. Da die Auswertung aber nur bei jeweils einer Wellenlänge durchgeführt wurde, Specfit/32™ jedoch das gesamte Reaktionsspektrum verwendet, werden im Folgenden nur noch die mit Specfit/32™ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betrachtet.

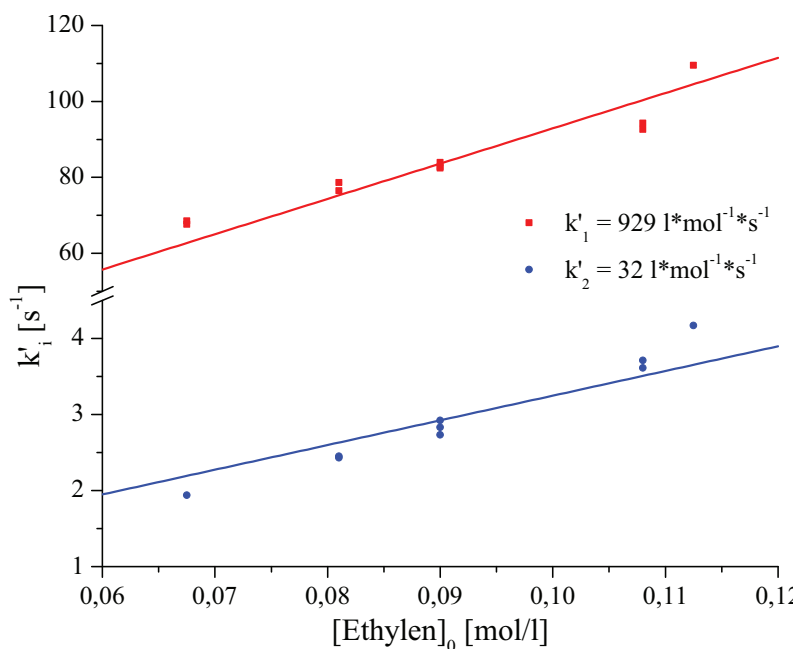
Die Auswertung der Folgereaktion mit Specfit/32™ ergibt für die Pseudogeschwindigkeitskonstanten  $k'_1 = 109,5 \text{ s}^{-1}$  und  $k'_2 = 4,17 \text{ s}^{-1}$  was die Auswertung als separate Teilschritte, (Abbildung 4.7) und damit das angenommene Modell bestätigt.

Eine Auftragung der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten  $k'_1$  und  $k'_2$  gegen die entsprechende Anfangsethylenekonzentration zeigt überraschenderweise für *jede* Konstante eine direkte Abhängigkeit zwischen Pseudokonstante und der verwendeten Ethylenekonzentration, Abbildung 4.8. Offensichtlich wird also bei dieser Reaktion ein Intermediat **B** durchlaufen, das bisher vermutlich aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer nicht beobachtet wurde. Dabei wird, und das ist aus Abbildung 4.8 eindeutig ersichtlich, für die Bildung sowie für den weiteren Umsatz dieses Intermediates Ethylen als Reaktionspartner benötigt. Auch wenn weiterführende Messungen unbedingt erforderlich sind um das Intermediat **B** genauer zu charakterisieren, ist in Abbildung 4.9 eine mögliche Reaktionssequenz für die Bildung von **2-Hf** dargestellt. Als Spezies **B** wurde dabei ein Bis- $\pi$ -Komplex vermutet, da solche Komplexe in der Literatur bereits als Intermediate in Reaktionen anderer Metallocene der 4. Gruppe postuliert und diskutiert worden sind.<sup>52, 53, 145, 146</sup>





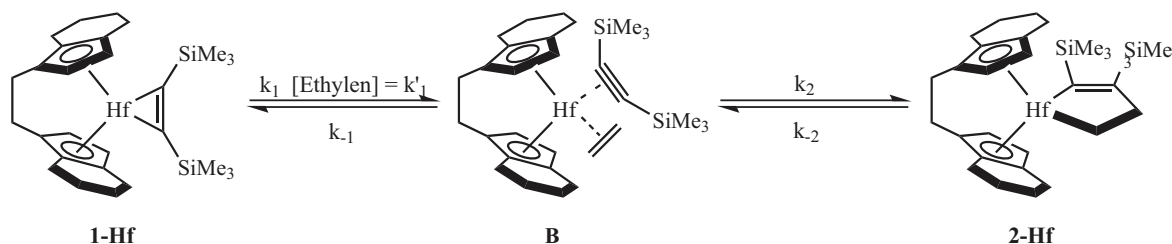
**Abbildung 4.7:** Getrennt voneinander als jeweils Pseudoreaktion 1. Ordnung nach Gleichung 2.3 ausgewertete Teilschritte der beobachteten Folgereaktion für ein Verhältnis von 1 : 28 für zwei beispielhafte Wellenlängen.



**Abbildung 4.8:** Beide Pseudogeswindigkeitskonstanten  $k'_1$  und  $k'_2$  zeigen jeweils eine direkte Proportionalität zur eingesetzten Ethylenkonzentration.

Problematisch an der in Abbildung 4.9 dargestellten Reaktionssequenz sind folgende Punkte. Zum einen ist mit den bisher vorliegenden Daten keine eindeutige Aussage bezüglich der Reversibilität der einzelnen Schritte möglich. Die Reaktionen sollten reversibel sein, wenn die jeweiligen Geraden in Abbildung 4.8 positive Achsenabschnitte aufweisen. Ob die jeweiligen Achsenabschnitte zufälliger oder systematischer Natur sind, läßt sich nur durch einen entsprechenden Signifikanztest prüfen. Die geringe Zahl der streuenden Meßpunkte erlaubt diesbezüglich jedoch keine sichere Aussage.

Zum anderen zeigt die Reaktion von **B** nach **2-Hf** in Abbildung 4.9, dass zwar



**Abbildung 4.9:** Reaktionssequenz für die Reaktion von **1-Hf** und Ethylen zur Bildung von **2-Hf** über die Stufe des Intermediates **B** in Toluol bei Raumtemperatur.

die Pseudokonstante  $k'_2$  und/oder  $k'_{-2}$  von der Ethylenkonzentration direkt abhängt, in der Stöchiometrie der Verbindungen jedoch taucht dieses Ethylenmolekül eigentlich nicht auf. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, wobei das dynamische Verhalten der Metallazyklopentene **2-M** zu berücksichtigen ist.

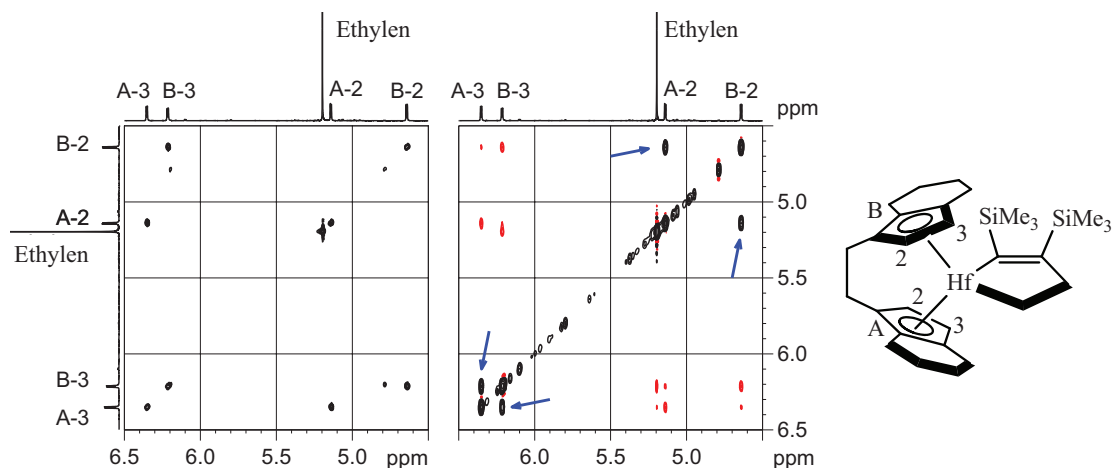
Der Zirkoniumkomplex **2-Zr** wie auch der Hafniumkomplex **2-Hf** führen, wie in NMR-Experimenten gezeigt, einen schnellen Austausch des gebundenen Ethylens mit dem freien Ethylen durch.<sup>52,53,139</sup> Wie in den Schemata der Abbildungen 4.1 und 4.9 ersichtlich, wird daher deren Bildung als reversibel angenommen. Der Mechanismus dieses Austausches ist bislang aber nicht bekannt.

Die erste mögliche Erklärung geht von einer durch Ethylen unterstützten reversiblen Reaktion **2-Hf** → **B** in der Art einer  $S_N2$ -Reaktion aus, die einen Einfluss der Ethylenkonzentration auf die Gesamtreaktion zur Bildung von **2-Hf** hätte. Eine solche Reaktion würde eine Spezies **B** vermuten lassen, in welcher nach der erneuten C-C-Bindungs-bildung das Alkin  $\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$  und das Alken  $\text{C}_2\text{H}_4$  den Platz getauscht hätten. Da **2-Hf** chiral ist, müsste dies eine Isomerisierung desselben zur Folge haben. Eine solche Isomerisierung sollte im NMR-Spektrum durch einen Austausch der chemisch nicht äquivalenten Tetrahydroindenyl-Reste sichtbar werden. Tatsächlich konnte solch ein Austausch beobachtet werden (Abbildung 4.10).<sup>66</sup>

Eine alternative Erklärung betrifft ebenfalls die Rückreaktion **2-Hf** → **B**. Beim Übergang von **2-Hf** zu **B**, der gleichzeitig einen Übergang von einer 18-Elektronenspezies zu einer 16-Elektronenspezies darstellt, ist es wahrscheinlich dass zur Stabilisierung von **B** ein Ethylenmolekül benötigt wird. Diese schwache Koordination würde vermutlich zu einer labilen, schwierig zu detektierenden Spezies führen.

Diese beiden Erklärungen sind sicher etwas spekulativ, erklären aber dennoch die aus der Kinetik eindeutig gefolgerte Notwendigkeit eines zweiten Ethylenmoleküls. Im Übrigen ist eben dies auch eine Bedingung für die beobachtete Zersetzung von **2-Zr** zu gleichen Anteilen in **1-Zr** und **3-Zr** (Kapitel 4.2).

Schließlich wäre es auch einfach denkbar, dass für den 2. Schritt in Abbildung 4.9 das Ethylen als Katalysator wirkt. Ein Katalysator würde entsprechend der Definition einerseits nicht in der Reaktionsgleichung auftauchen, andererseits die Geschwindigkeitskonstanten direkt proportional beeinflussen, was beides den experimentellen Befunden entspricht.



**Abbildung 4.10:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums von **2-Hf** in Toluol bei 25 °C (links COSY-45, rechts NOESY (Mischzeit 1,5 s, Resonanzen mit einer positiven Phase sind schwarz dargestellt, während negative rot markiert sind)). Der im Text beschriebene dynamische Prozess wird durch die mit blauen Pfeilen gekennzeichneten Korrelationen angezeigt. Diese sind absolut ungewöhnlich mit diesem Ligandensystem. Die sehr schwachen Signale bei 4,8 und 6,2 ppm weisen auf sehr kleine Mengen von **3-Hf** hin.<sup>139</sup>

## 4.4. Anwendung der Reinkomponentenanalyse

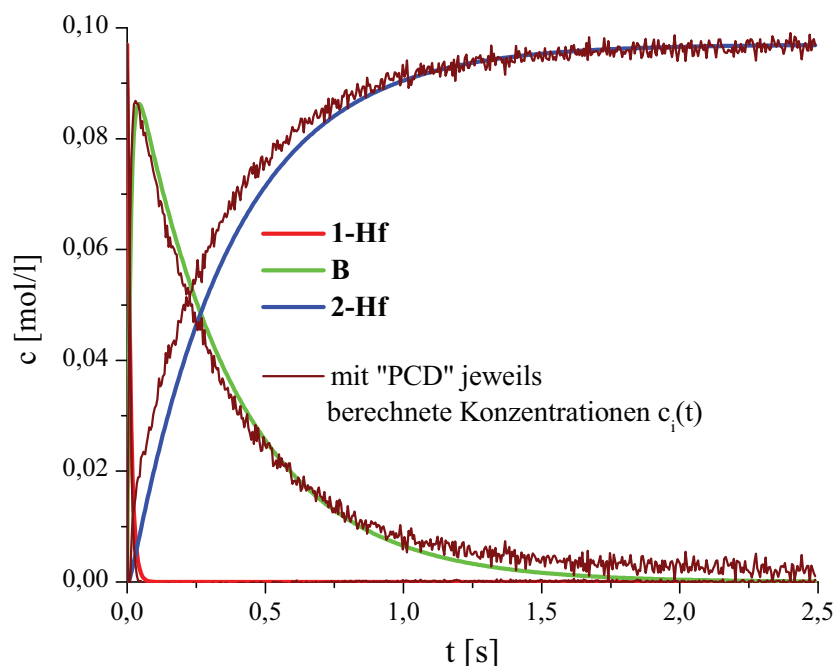
Um die Möglichkeiten der bereits im Kapitel 2.3 beschriebenen Faktoranalyse mittels „PCD“ auch für komplexere Mechanismen und zudem sehr schnelle Reaktionen (einhergehend mit wenigen Datenpunkten) zu testen, aber auch um den Mechanismus der angenommenen Folgereaktion ohne *á priori* Informationen zu bestätigen, wurde eine Spektrenzerlegung am Beispiel der Reaktion von **1-Hf** mit Ethylen getestet (Abbildung 4.5).

Die aus der Spektrenzerlegung ermittelten Reinkomponenten (Anhang, Abbildung B.11) wurden zur Berechnung der Konzentrations-Zeit Daten verwendet. Diese sind in Abbildung 4.11 denen aus der Auswertung für eine Folgereaktion bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k'_1 = 82,5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k'_2 = 2,7 \text{ s}^{-1}$ ) (rot, grün bzw. blau) gegenübergestellt.

Es ist ersichtlich dass sich die Annahme einer Folgereaktion durch die vorraussetzungsfreie Faktoranalyse prinzipiell bestätigen lässt<sup>i</sup>.

Dabei bleibt aber anzumerken, dass die Kurven insbesondere für den Konzentrations-Zeitverlauf von **2-Hf** nicht exakt zusammenfallen. In Anbetracht der Tatsache, dass die Reaktion in diesem Beispiel bereits nach zwei Sekunden beendet ist und dementsprechend wenig Datenpunkte vorliegen (Spektralenintervall 5 ms), entsprechen die mit

<sup>i</sup>Für die Spektrenzerlegung war als einschränkende Bedingung lediglich bekannt, dass zu Beginn und am Ende der Reaktion jeweils nur eine Spezies vorlag.



**Abbildung 4.11:** Mit „PCD“ ermittelte Konzentrations-Zeit Verläufe  $c_i(t)$  im Vergleich mit den analogen Daten für die Auswertung einer Folgereaktion.

„PCD“ rekonstruierten Daten  $c_i(t)$  jedoch recht gut dem aus der Auswertung einer Folgereaktion gewonnenen Verlauf der Kurven.

Die Anwendung der Faktoranalyse ist also selbst für eine komplexere Reaktionssequenz wie der einer Folgereaktion geeignet und führt praktisch voraussetzungsfrei zu analogen Ergebnissen wie die konventionelle kinetische Analyse.

### 4.5. Zusammenfassung

Es bleibt festzuhalten, dass die Vorstellungen zu Modellreaktionen für die Umsetzung der Komplexe **1-Zr** und **1-Hf** mit Ethylen durch die Anwendung der Kombination von sehr schneller UV-vis- sowie der zu wesentlichen Strukturinformationen führenden NMR-Spektroskopie in mechanistisch-kinetischer Hinsicht erheblich vertieft werden konnten.

Dabei wurde der mittels NMR-Spektroskopie gefundene Mechanismus für die Bildung des Zirkonazyklopentans **3-Zr** bestätigt, während für die Reaktion von **1-Hf** zu **2-Hf** erstmals eine sehr kurzlebige Zwischenstufe **B**, höchstwahrscheinlich ein kinetisch bzw. UV-vis-spektroskopisch charakterisierter Bis- $\pi$ -Komplex, beobachtet wurde.

# 5. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe des Rhodiums

## 5.1. Einführung

In Kapitel 2 wurde gezeigt, dass bei der Überführung von Präkatalysatoren des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  durch vollständige Hydrierung des Diolefins in koordinierenden Lösungsmitteln<sup>i</sup> wie z.B. Methanol, Tetrahydrofuran und Propylencarbonat Solvenskomplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{Solvens}_2][\text{Anion}]$  resultieren. Der strukturelle Aufbau solcher Solvenskomplexe konnte in der Arbeitsgruppe *Heller* erstmals auch mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse am Beispiel des BINAP in den Lösungsmitteln Methanol, Tetrahydrofuran und Aceton charakterisiert werden.<sup>92,101</sup> In koordinierenden Lösungsmitteln ist also offenbar der Solvenskomplex die resultierende Spezies nach der Hydrierung des Diolefins.

Dagegen beobachtet man bei der Hydrierung von Diolefinpräkatalysatoren in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan<sup>ii</sup> keine dem Solvenkomplex analogen Spezies. Es entstehen stattdessen über eine Phenylgruppe am Phosphor des Liganden verbrückte Dimere, deren Struktur beispielsweise für den Liganden BINAP durch Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden konnte.<sup>92</sup> Auch für den Liganden DIPAMP<sup>iii</sup> wurde ein analoges Ergebnis erhalten.<sup>35</sup> Steht dem aus der Präformierung entstandenen hypothetischen Rumpfkomples „ $[\text{Rh}(\text{PP}^*)][\text{Anion}]$ “ also kein geeignetes koordinierendes Lösungsmittelmolekül zur Verfügung, erfolgt also offenbar eine Stabilisierung durch Bildung von  $\pi$ -aromatenverbrückten Dimeren.

Dabei können diese durchaus so stabil sein, dass sie selbst in koordinierenden Lösungsmitteln neben dem klassischen Solvenskomplex vorliegen können.<sup>34,35,92,150</sup>

---

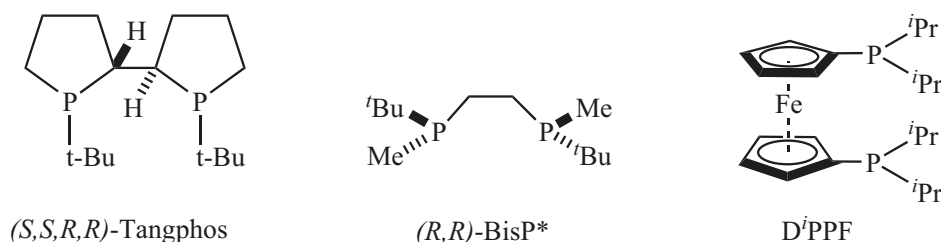
<sup>i</sup>Da im Folgenden die Interaktion des Lösungsmittels mit Rhodiumkomplexen betrachtet wird, bietet sich eine Einteilung in koordinierende und nicht koordinierende Lösungsmittel an. In diesem Zusammenhang sollen die Donor- und Akzeptorzahlen erwähnt sein, welche einen Vergleich der relativen Donorstärke eines Lösungsmittels ermöglichen.<sup>147,148</sup> Dabei wurden die Donorzahlen von Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan willkürlich 0 gesetzt, da sie trotz des freien Elektronenpaares am Chlor praktisch keine Donorfähigkeit besitzen und somit zu den nicht koordinierenden Lösungsmitteln gehören. Im Gegensatz dazu gehören z.B. Alkohole zu den koordinierenden Lösungsmitteln, d.h. sie besitzen freie Elektronenpaare, über die sie an eine Lewis-Säure koordinieren können. Damit ist ihre Donorzahl  $> 0$ .

<sup>ii</sup>Grundsätzlich ist eine Koordination über die freien Elektronenpaare im Dichlormethan oder -ethan denkbar. Als Beispiel dafür sei ein kürzlich von *Weller et al.* kristallisierter Komplex vom Typ  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})][\text{BAR}_4^F]$  genannt in welchem ein 1,2-Dichlorethanmolekül über beide Chloratome an das Rhodium koordiniert ist.<sup>149</sup>

<sup>iii</sup>Aufgrund der Tatsache dass der DIPAMP-Ligand an jedem Phosphor-Atom jeweils einen Phenyl-Ring und einen *o*-Anisyl-Ring besitzt, sind theoretisch drei Möglichkeiten der Koordination denkbar. Über Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie war es jedoch möglich die nur über die *o*-Anisyl-Ringe verbrückte Spezies auszuschließen.

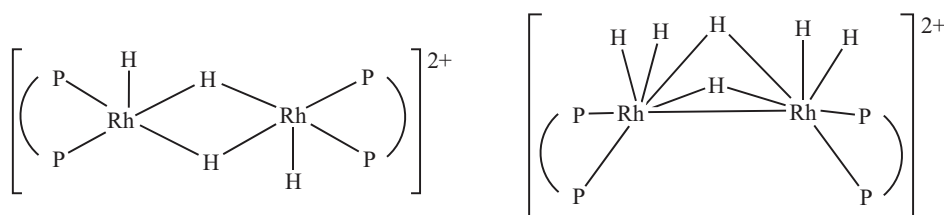
## 5. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe des Rhodiums

Voraussetzung für die Bildung von  $\pi$ -aromatenverbrückten Dimeren ist das Vorhandensein von aromatischen Gruppen am Phosphor des verbrückenden Liganden. Es existieren jedoch auch Liganden, welche diese Voraussetzung nicht erfüllen, einige Beispiele finden sich in Abbildung 5.1. Während in koordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. Methanol für diese Liganden, wie beispielsweise dem BisP\*-Solvenskomplex beschrieben sind,<sup>151–154</sup> gibt es in der Literatur bislang nur sehr wenige Untersuchungen zur Hydrierung der Diolefine entsprechender Präkatalysatoren in nicht koordinierenden Lösungsmitteln.



**Abbildung 5.1:** Liganden ohne terminale aromatische Gruppen am Phosphoratom.

*Cullen et al.* haben 1985 systematische NMR-Untersuchungen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln mit Liganden, welche keine terminalen aromatischen Gruppen am Phosphor besitzen, beschrieben.<sup>155</sup> Dabei untersuchten sie unter Anderem den in Abbildung 5.1 gezeigten achiralen Liganden D<sup>i</sup>PPF in deuteriertem Chloroform als typisches nicht koordinierendes Lösungsmittel. Nach der Hydrierung des NBD im Präkatalysator [Rh(D<sup>i</sup>PPF)(NBD)][ClO<sub>4</sub>] konnte innerhalb von 3–5 min eine Dunkelfärbung der Lösung beobachtet werden. In der Hydrid Region des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ließen sich dann Resonanzen feststellen, die auf eine über Hydride verbrückte Spezies hindeuteten. Hierbei haben *Cullen et al.* die Resonanzen zwei verbrückenden Hydriden ( $\delta = 10, 65$  (m) <sup>2</sup>J<sub>P–H</sub> = 75 Hz) sowie zwei terminalen Hydriden ( $\delta = 20, 30$  (m) <sup>2</sup>J<sub>P–H</sub> = 20 Hz) zugeordnet (Abbildung 5.2, links). Bei weiterer Exposition von Wasserstoff wurden zusätzliche Signale im Hydridbereich gefunden. Die vermutete Struktur ist in Abbildung 5.2, rechts dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Nach *Cullen et al.* angenommener struktureller Aufbau der resultierenden Hydridspezies nach Hydrierung des [Rh(D<sup>i</sup>PPF)(NBD)][ClO<sub>4</sub>] (links) und nach weiterer Exposition mit Wasserstoff (rechts)<sup>155</sup> in Chloroform.<sup>i</sup>

<sup>i</sup>Die rechts dargestellte Struktur wurde so aus der Literatur übernommen. In dieser Form wurde sie aber vermutlich von den Autoren falsch dargestellt, da die Verbindung nach außen elektronisch neutral und nicht, wie abgebildet, zweifach positiv geladen sein sollte.

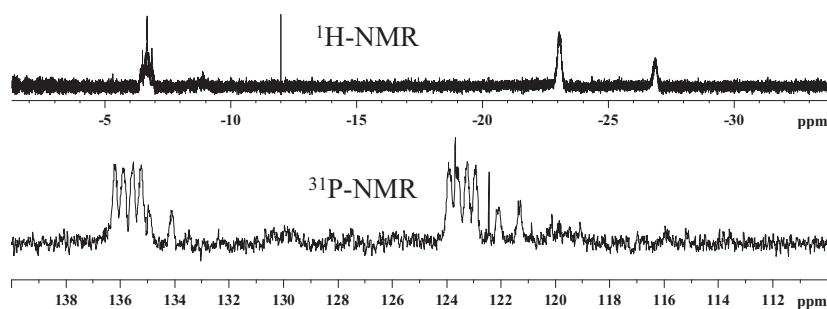
Die Ergebnisse belegen, dass bei der vollständigen Hydrierung des Diolefins von kationischen Diolefin-Komplexen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln  $\mu$ -Hydrid verbrückte Spezies entstehen.

Es stellt sich jedoch die Frage nach der exakten Struktur solcher Komplexe und vor allem auch nach ihrer Bedeutung für die asymmetrische Katalyse. Denn wie bekannt, zeigen Rhodium-Dreikernkomplexe aufgrund ihrer symmetrischen Struktur wie z.B. das  $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2][\text{BF}_4]$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auch lediglich ein Dublett ( $\delta$  50,8 ppm,  $J_{\text{Rh-P}} = 195,8$  Hz).<sup>92, 156, 157</sup> Cullen *et al.* fanden für die postulierte Hydrid-Spezies aus Abbildung 5.2 links und dem Liganden  $\text{D}^i\text{PPF}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR ebenfalls nur ein Dublett ( $\delta$  65, 66 ppm,  $J_{\text{Rh-P}} = 139$  Hz). Deren Interpretation der NMR-Resultate ist zwar logisch nachvollziehbar, es fehlt jedoch der Beweis durch eine Strukturanalyse, denn es könnte sich möglicherweise auch um komplexere Spezies handeln.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb zunächst für den chiralen Liganden Tangphos, der keine terminalen aromatischen Gruppen am Phosphor besitzt, die Produktbildung nach der Hydrierung des Diolefins im Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  vor allem in nicht koordinierenden Lösungsmitteln näher untersucht werden.

## 5.2. $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$ - Darstellung und Charakterisierung

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind nach der Hydrierung des COD-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  (in Abbildung 2.9 ist die Struktur dargestellt) in Dichlormethan mehrere Signale zu erkennen, vergleiche Abbildung 5.3. Die neuen Signale entsprechen nicht dem Ausgangs-COD-Komplex (Abbildung 5.4). Erkennbar sind jedoch typische Signale im Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 5.3, woraus zu schließen ist, dass Hydridspezies entstanden sind.



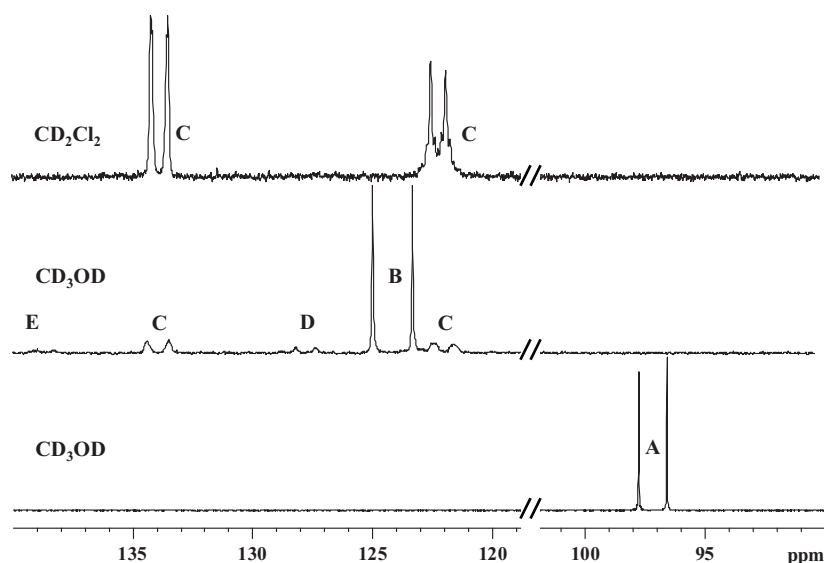
**Abbildung 5.3:**  $^1\text{H}$ -NMR (Hydridbereich) sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 0,01 mmol  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  in 0,7 ml deuteriertem Dichlormethan unter einer Wasserstoffatmosphäre.

Wiederholt man dasselbe Experiment im koordinierenden Lösungsmittel Methanol, so ist den üblichen Vorstellungen folgend nach der vollständigen Hydrierung des COD im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eigentlich nur das Signal des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{MeOH-d}_4)_2][\text{BF}_4]$  zu erwarten. Im mittleren Teil von Abbildung 5.4 ist das entspre-



chende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dargestellt. Es sind jedoch neben der Resonanz des Solvenskomplexes **B** weitere verbreiterte Resonanzen **C**<sup>i</sup>, **D** und **E** sichtbar.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Methanol zeigt jedoch im Hydridbereich bis -40 ppm keine Resonanzen, so dass keine Hydridspezies zu vermuten sind. Bei einer Wiederholung des Versuches mit deutlich höherer Rhodiumkonzentration fiel während der Hydrierung des Diolefins ein hellgelber Niederschlag aus. Dieser konnte aus Dichlormethan umkristallisiert werden. Von diesem Niederschlag wurden zunächst ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oberes Spektrum, Abb. 5.4) der in deuteriertem Dichlormethan gelösten Kristalle aufgenommen. Die Resonanzen der kristallisierten Spezies im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum entsprechen offensichtlich dem zusätzlichen Signalsatz **C** im mittleren Spektrum von Abbildung 5.4.



**Abbildung 5.4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in deuteriertem Methanol (unteres Spektrum), sowie nach der Hydrierung des Diolefins (mittleres Spektrum). Oben ist das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in deuteriertem Dichlormethan aufgelösten Kristalle dargestellt.

Um auszuschließen, dass sich die kristallisierte Spezies nach dem Lösen in eine andere umwandelt, wurden die Einkristalle bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  in deuteriertem Methanol gelöst. Das resultierende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (siehe Anhang, Abbildung B.12) zeigt ebenfalls nur die bereits bekannten Signale für die Spezies **C** und entspricht damit der kristallisierten Verbindung. In Tabelle 5.1 sind für alle detektierten Spezies, welche sich nach der Hydrierung des Diolefinkomplexes  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  bilden, die dazugehörigen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ( $J_{\text{Rh}-\text{P}}$ ) zusammengefasst<sup>ii</sup>.

<sup>i</sup>Im Vergleich mit dem oben erwähnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in deuteriertem Dichlormethan fällt auf, dass dort eine Komponente zu erkennen ist, die entgegen den ersten Annahmen jedoch nicht der Spezies **C**, (mittleres Spektrum) nach der Hydrierung des Diolefinkomplexes in deuteriertem Methanol entspricht.

<sup>ii</sup>Da die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 5.3) sichtbaren Resonanzen keiner Spezies zugeordnet werden konnten, sind die entsprechenden chemischen Verschiebungen nicht aufgeführt.



**Tabelle 5.1:** Verschiebungen und Kopplungskonstanten im <sup>31</sup>P-NMR aus Abbildung 5.4.

Verbindung	Lsm.		δ ( <sup>31</sup> P)	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>103</sup> Rh) [Hz]
COD-Komplex ( <b>A</b> )	MeOH-d <sub>4</sub>	Dublett	97, 1	142, 8
Solvenskomplex ( <b>B</b> )	MeOH-d <sub>4</sub>	Dublett	123, 9	203, 4
Hydridkomplex ( <b>C</b> )	MeOH-d <sub>4</sub> / CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Doppeldublett	133, 8	108
			122, 1	105
unbekannte Spezies ( <b>D</b> )	MeOH-d <sub>4</sub>	(Dublett?)	127, 6	98, 7
unbekannte Spezies ( <b>E</b> )	MeOH-d <sub>4</sub>	(Dublett?)	138, 7	100, 1

Deutlich mehr Informationen zur Struktur der neuen Spezies **C** enthält das in Abbildung 5.5 dargestellte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in deuteriertem Dichlormethan. Denn überraschenderweise lassen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tieffeldverschobene Signale bis -16 ppm finden, welche typisch für Hydride sind (vgl. auch *Cullen et al.*<sup>155</sup>)<sup>i</sup>. Nach der Integration dieser Signale wird offensichtlich, dass diese im Verhältnis 3 : 1 : 3 zueinander stehen. Die Normierung des flächenmäßig kleinsten Signals bei -11 ppm auf den Wert „1“, hat zur Konsequenz dass pro Molekül drei Tangphos-Liganden (jeweils zwei <sup>t</sup>Butyl-Gruppen pro Ligand) vorliegen. Da die Protonen der jeweiligen <sup>t</sup>Butyl-Gruppen aller drei Liganden offensichtlich magnetisch äquivalent sind, ist eine hohe Symmetrie zu erwarten (vgl. auch *Preetz*<sup>92</sup>). Es handelt sich also um einen Dreikernkomplex der drei Rhodium-Tangphos-Einheiten sowie sieben Hydride enthält.

Um die Position der Hydride in der Struktur festzustellen, wurde ein geeigneter Einkristall mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vermessen. Dadurch konnte der isolierte Komplex eindeutig als ein Rhodiumdreikernkomplex identifiziert werden (Abbildung 5.6).

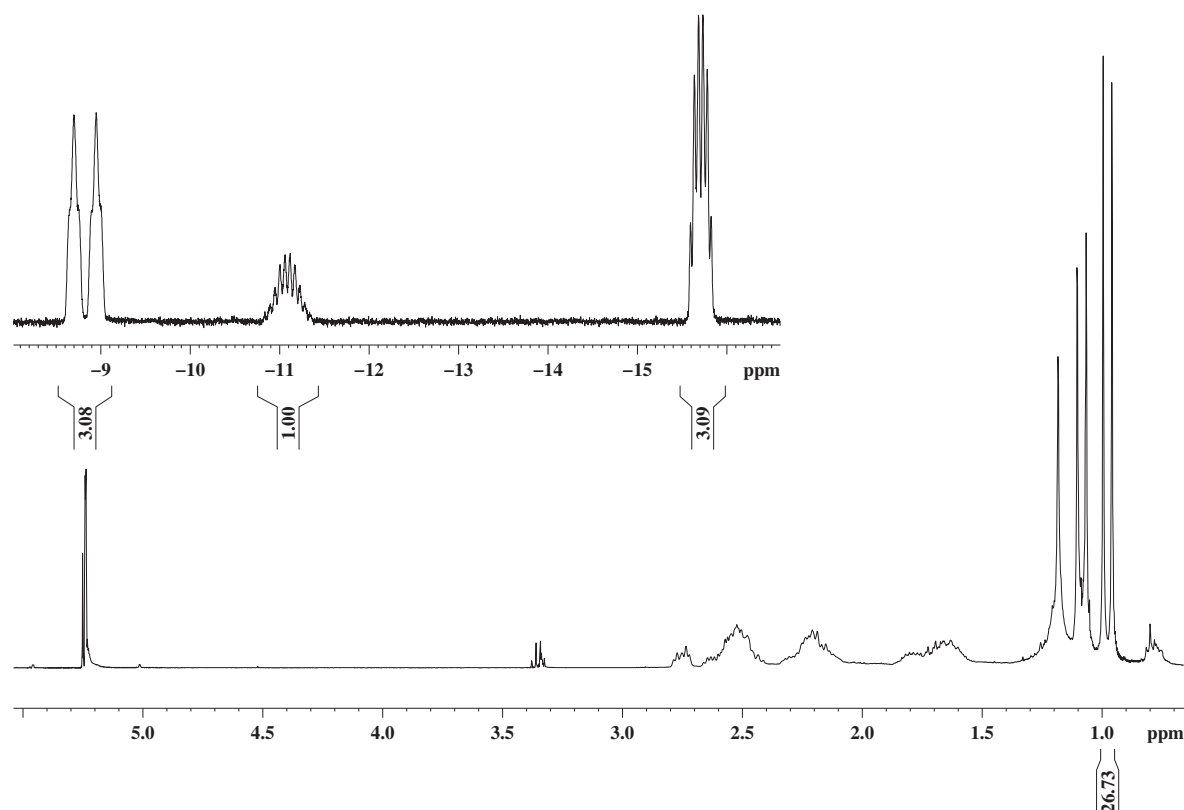
Es sind drei Rhodiumzentren über ein μ<sub>3</sub>-Hydrid verbrückt, identisch zu einem analogen Iridiumkomplex von *Pignolet et al.*<sup>158</sup> Ebenfalls analog zu diesem Iridiumkomplex konnten drei weitere über die Kanten μ<sub>2</sub>-verbrückende und ein jeweils terminal an einem Rhodiumatom gebundenes Hydrid aus der Elektronendichte verfeinert werden. Der Einkristall wurde aus Methanol als Lösungsmittel kristallisiert, die analogen aus Dichlormethan und Toluol erhaltenen Kristalle sind im Anhang, Abbildungen B.13 und B.14 dargestellt<sup>ii</sup>. Die in Abbildung 5.6 gezeigte Molekülstruktur wies jedoch die beste Qualität auf und wird deshalb ausschließlich diskutiert.

An dieser Stelle soll explizit darauf hingewiesen werden, dass die Positionen der Hydridatome direkt aus der Röntgenkristallstrukturanalyse gefunden und verfeinert wurden. Dabei ist es generell problematisch Hydride bezüglich Anzahl und Position alleine aus der Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei zu bestimmen. So ist es nicht überraschend dass es zahlreiche Beispiele von Fehlinterpretationen entsprechender experimenteller Daten in der Literatur gibt<sup>iii</sup>.

<sup>i</sup>Die Tatsache dass bei der *in situ* Generierung (Abbildung 5.4, Mitte) keine Hydride im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbar waren, ist vermutlich auf einen Austausch des normalen Wasserstoffes mit dem Deuterium des verwendeten Methanol als Lösungsmittel zurückzuführen.

<sup>ii</sup>Die Tatsache, dass Einkristalle der Spezies **C** aus drei unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten wurde, ist ein Hinweis für die große Stabilität dieses Hydridkomplexes.

<sup>iii</sup>In der Zeitschrift für *Angewandte Chemie* wurde z. B. von *Krüger et al.* die Herstellung der



**Abbildung 5.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung des  $\{[\text{Rh}((S,S,R,R)\text{-Tangphos})]_3\text{H}_7\}[\text{BF}_4]_2$  (0.01 mmol) in 0,7 ml deuteriertem Dichlormethan (oben links: Hydridbereich, rechts unten: Ligandenbereich mit  $t$ Butyl Gruppen).

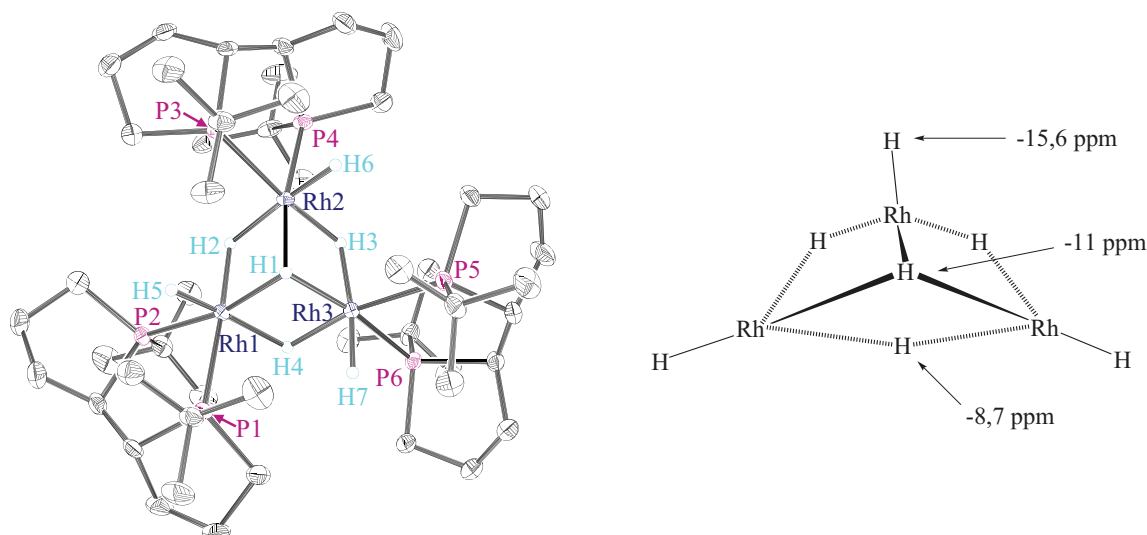
Beweisen lassen sich derartige Strukturen eigentlich nur mit Hilfe der Neutronenbeugung, denn nach *Will* ist „die Neutronenbeugung derzeit die einzige zuverlässige Methode zur Bestimmung der Größe, der Richtung und der räumlichen Verteilung von magnetischen Momenten in kristallinen Stoffen“,<sup>161 i</sup>.

Trotz genannter Schwierigkeiten ließen sich erstaunlicherweise die Hydride im  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  gut neben den schweren Rhodium-Atomen identifizieren. Dies spricht für die besonders gute Qualität des vermessenen Kristalls.

Die durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Anzahl von sieben hydridischen

Spezies  $[\text{Cp}^*\text{Co} = \text{CoCp}^*]$  berichtet.<sup>159</sup> Außergewöhnlich an dieser Verbindung schien die Tatsache einer formalen Cobalt-Cobalt Doppelbindung ohne verbrückende Liganden. In der folgenden Ausgabe dieser Zeitschrift wurde eine Gegendarstellung zur Originalarbeit von der Arbeitsgruppe um *Hop et al.* verfasst.<sup>160</sup> Die Autoren wiesen explizit darauf hin, dass eine Charakterisierung von paramagnetischen Hydriden sehr schwierig ist. Dennoch konnte die diskutierte Spezies durch erneute Darstellung und anschließendes Vermessen qualitativ besserer Kristalle durch Röntgendiffraktometrie eindeutig als eine Struktur mit drei  $\mu_2$ -verbrückenden Hydriden identifiziert werden.

<sup>i</sup>So erschien 1997 in der Zeitschrift *Science* ein Artikel zur Stickstofffixierung unter milden Bedingungen an einen Zirkonium-Komplex.<sup>162</sup> Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie ließen dabei auf eine andere Art der Bindung von molekularem Stickstoff und Wasserstoff am Zirkonium schließen, als diese in einer Folgearbeit<sup>163</sup> derselben Arbeitsgruppe durch Neutronendiffraktometrie zweifelsfrei bewiesen wurde.

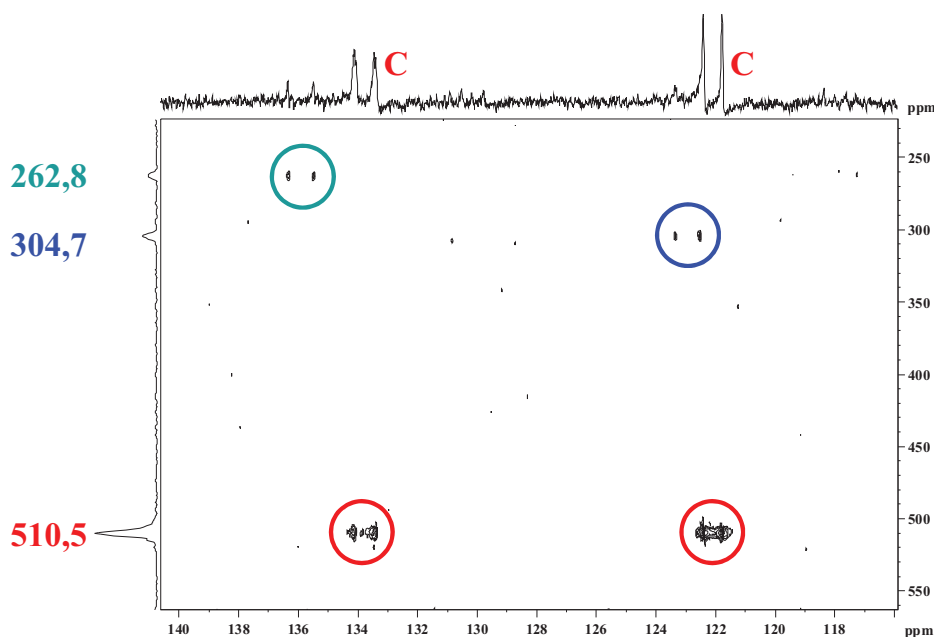


**Abbildung 5.6:** Molekülstruktur des Kations im  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  (ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) neben einer schematischen Darstellung der Anordnung der Hydride (rechts). Es konnten alle sieben Hydride verfeinert werden. Die übrigen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-Rh 2,771-2,789(1); Rh- $\mu_3$ -H-Rh 99-100(2); Rh- $\mu_2$ -H-Rh 107-108(2).

Wasserstoffatomen im Komplex konnte also durch die Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Ebenso wie bei *Cullen et al.* ist eine Zuordnung der Signale von terminalen Hydriden bei einer Verschiebung von  $\delta$  -15,7 ppm und  $\mu_2$ -verbrückenden Hydriden bei  $\delta$  -8,6 ppm sehr wahrscheinlich.<sup>155</sup> Die Resonanz bei einer Verschiebung von  $\delta$  -11,0 ppm steht dann offensichtlich für das  $\mu_3$ -verbrückende Hydrid, vgl. Abbildung 5.6, rechts. Durch die Lage des  $\mu_3$ -verbrückenden Hydrids über der Rhodiumebene erklärt sich außerdem die Aufspaltung der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Anstelle des erwarteten Dubletts erhält man ein Doppeldublett.

Weiterhin fällt auf dass der mittlere Rhodium-Rhodium Abstand der Hydriddreikernkomplexe mit 2,78 Å kürzer ist, als der Rhodium-Rhodium Abstand von 3,118 Å des ähnlichen Komplexes  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})]_3(\mu_2\text{-OMe})_2\}[\text{BF}_4]$ . Mit den in der Röntgenkristallstrukturanalyse gefundenen zwei Anionen ( $\text{BF}_4^-$ ) lässt sich belegen, dass es sich hier um eine Spezies vom Typ  $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$  handelt, die der analogen Struktur des Iridium-Komplexes von *Pignolet et al.* entspricht.<sup>158</sup> Es findet also eine oxidative Addition des Wasserstoffes an das Rhodium(I) statt, welches damit zum Rhodium(III) oxidiert wird. Der geringere Abstand der Rhodiumzentren zueinander im Vergleich zum  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})]_3(\mu_2\text{-OMe})_2\}[\text{BF}_4]$  geht also mit der höheren Oxidationsstufe einher.

Zur weiteren Charakterisierung wurden  $^{103}\text{Rh}$ -NMR Messungen durchgeführt. Die Vermessung des Rhodium-Kerns im NMR bietet durch dessen Empfindlichkeit für geringe strukturelle Veränderungen die Möglichkeit charakteristische Bereiche bestimmten Umgebungen am Kern zuzuordnen.<sup>126-128</sup>

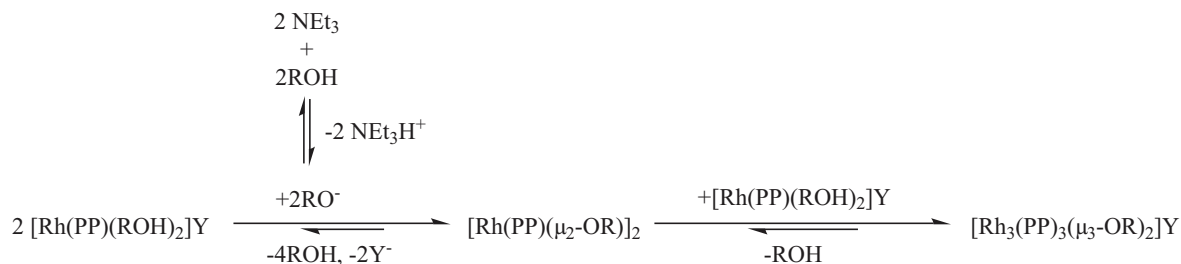


**Abbildung 5.7:**  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$  der in 0,7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgelösten Kristalle von  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$  (entspricht Spezies **C**)(0,01 mmol).

Das  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum dieser Spezies zeigt drei magnetisch nicht äquivalente Rhodiumkerne, denen die Signale der  $^{31}\text{P}$ -NMR Messungen zugeordnet werden konnten (Abbildung 5.7). Aus der Korrelation der verschiedenen Spektren ergibt sich die Zuordnung der Rhodiumkerne; nämlich 510,5 ppm für die als Einkristall isolierte Hydridspezies **C**, sowie 304,7 und 262,8 ppm für zwei bisher nicht beobachtete und leider nicht näher zu charakterisierende Spezies (siehe Farbunterlegungen (blau bzw. cyan) in Abbildung 5.7).

Zwischen der Probenpräparation und der eigentlichen Messung des  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrums lag eine Zeitspanne von ca. 48 h. Erst dadurch wurden die zusätzlichen Resonanzen sichtbar. Denn ein direkt nach dem Auflösen der Einkristalle in deuteriertem Dichlormethan aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt lediglich die bekannten Resonanzen von **C** (siehe auch Abbildung 5.4). Vermutlich sind die neuen Spezies Zersetzungsprodukte des Dreikernkomplexes oder aber sie entsprechen den bereits in Abbildung 5.3 gezeigten, die im Gleichgewicht mit **C** stehen. Der Hydriddreikernkomplex  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$  **C** ist bezüglich der Bildung aber wohl das thermodynamische Endprodukt. Im  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum zeigt sich, dass diese neuen Spezies jeweils einem Rhodiumkern zuzuordnen sind. Es ist zu vermuten, dass es sich ebenfalls um  $\mu$ -verbrückte Mehrkernkomplexe handelt.

Hinsichtlich dieser neuen im NMR detektierten Spezies erscheint es sinnvoll aus Analogiebetrachtungen zwischen dem kristallisierten Hydriddreikernkomplex sowie den mehrfach beschriebenen  $\mu_3$ -Methoxy-,  $\mu_3$ -Hydroxy- und  $\mu_3$ -halogenverbrückten Dreikernkomplexen des Rhodiums<sup>92</sup> weitere Rückschlüsse zu ziehen. So werden z. B. für die Bildung der Dreikernkomplexe mit Methoxy- oder Hydroxy-Brücken  $\mu_2$ -verbrückende Zwischenstufen entsprechend Abbildung 5.8 postuliert.



**Abbildung 5.8:** Verallgemeinerte Sequenz zur Dreikernkomplexbildung nach *Preetz*,<sup>92</sup> in Anlehnung an *Saito et al.*<sup>156</sup> (mit R = H, Me; Y = Anion).

Deshalb scheint es auch plausibel, dass mögliche Intermediate, wie sie im  $^{103}\text{Rh}$ -NMR (Abbildung 5.7) gefunden wurden, ähnlichen Zwischenstufen entsprechen könnten, da die Dreikernkomplexbildung wahrscheinlich reversibel ist. Gestützt wird diese Annahme außerdem von *Cullen et al.*<sup>155</sup> Dieser postuliert die Bildung seiner NMR-spektroskopisch nachgewiesenen  $\mu$ -hydridverbrückten Dimere (Abbildung 5.2) als Dimerisationsprodukt eines monomolekularen Solvens-Dihydridkomplexes.

Bei der Suche nach weiteren geeigneten Liganden die zur Bildung von Hydriddreikernkomplexen befähigt sind<sup>i</sup>, fiel Folgendes auf. Allen bekannten aromatenverbrückten Dimeren ist gemein, dass die Verbrückung stets über die am Phosphor gebundenen Phenylgruppen erfolgt. Theoretisch wäre jedoch auch wie z.B. im Falle des BINAP eine Verbrückung über das Binaphtyl-Rückgrat denkbar. Dennoch sind solche Komplexe mit chelatisierenden Phosphanen noch nicht beobachtet worden<sup>ii</sup>.

So ergibt sich die Frage wie sich derartige Liganden bei der Hydrierung des Diolefins in nicht koordinierenden Lösungsmitteln verhalten. Deshalb soll im Folgenden untersucht werden ob Me-DuPhos, der zwar eine Phenylgruppe, diese aber im Rückgrat des Liganden, besitzt, ebenfalls ein möglicher Ligand zur Bildung eines analogen Komplexes zum  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  ist.

### 5.3. $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$ - Darstellung und Charakterisierung

Nach der Hydrierung des Präkatalysators  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  in Dichlormethan (vgl. Kapitel 2) und anschließender einstündiger Exposition mit Wasserstoff konnten rote Einkristalle gewonnen werden<sup>iii</sup>.

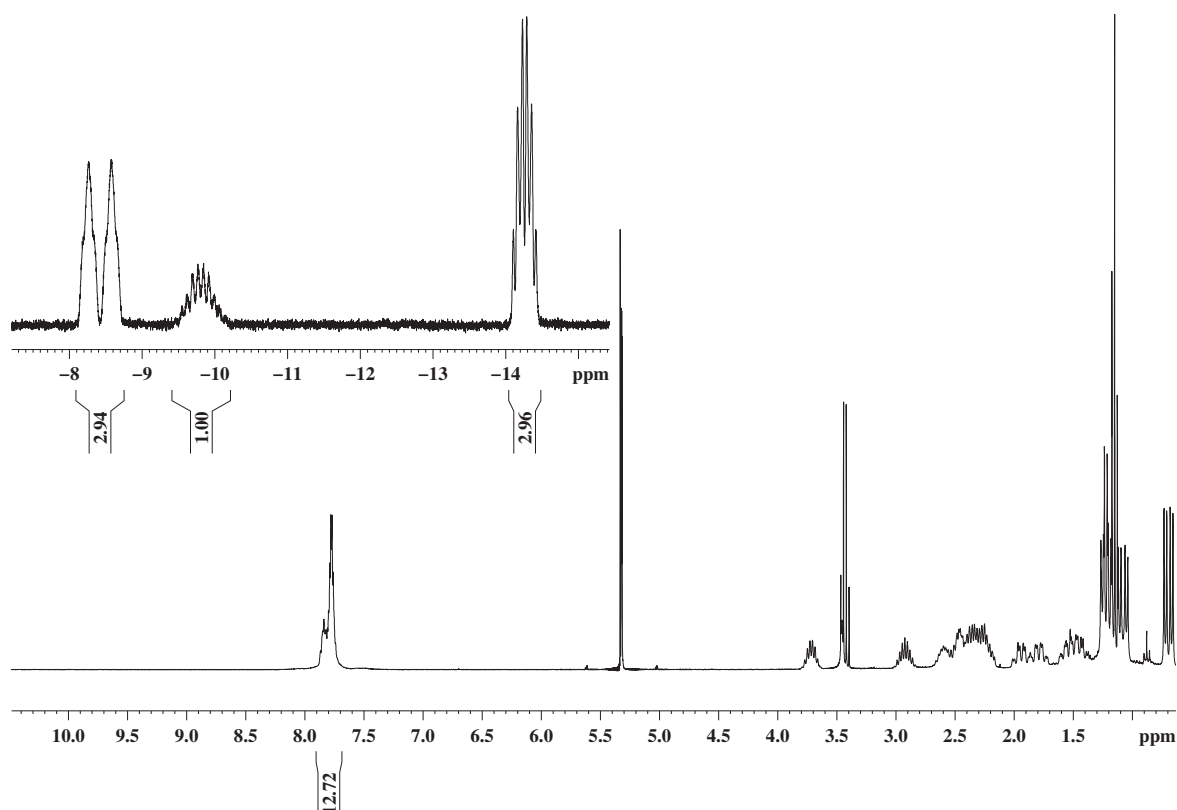
Unerwarteterweise zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der in deuteriertem Dichlormethan wiederaufgenommenen Kristalle ein dem  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  analoges Kopplungsmuster der einzelnen Resonanzen für die Hydride (Abbildung 5.9).

Diese Resonanzen stehen ebenfalls im Verhältnis 3 : 1 : 3 zueinander und bestätigen

<sup>i</sup>Der in Abbildung 5.1 gezeigte Ligand BisP\* stand leider nicht kommerziell zur Verfügung.

<sup>ii</sup>Für den Fall von einzähnigen Liganden, welche ebenso wie BINAP ein Binaphtyl-Rückgrat besitzen, wird in der Literatur von Verbrückungen über dieses Rückgrat berichtet.<sup>164</sup>

<sup>iii</sup>Völlig analoge Ergebnisse wurden interessanterweise auch in Methanol erhalten.



**Abbildung 5.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})[\text{BF}_4]_2$  (0.01 mmol) in 0,7 ml deuteriertem Dichlormethan (oben links: Hydridbereich, rechts unten: Ligandenbereich mit Protonen der Phenylbrücke).

damit gleichzeitig die Zahl von insgesamt sieben Hydriden pro Molekül. Durch die Normierung des mittleren, flächenmäßig kleinsten Signals im Hydrid-Bereich auf den Wert „1“, wird der Wert von „4“ Protonen der Phenylbrücke eines Me-DuPhos-Liganden (Abbildung 5.9;  $\delta$  7ppm) auf insgesamt „12“ Protonen erhöht. Dies ist analog wie beim Tangphos nur durch einen Dreikernkomplex in welchem die Protonen jedes Liganden magnetisch äquivalent zueinander sind, zu erklären.

Im Anhang, Abbildung B.15 befindet sich zur weiteren Verifizierung der ermittelten Struktur ein mit den Kernen  $^{31}\text{P}$  und  $^{103}\text{Rh}$  korreliertes 2D-NMR-Spektrum ( $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR) der in deuteriertem Dichlormethan aufgelösten Einkristalle. Die chemische Verschiebung der Resonanz im  $^{103}\text{Rh}$  liegt mit 328 ppm im selben Bereich wie die Verschiebung des Tangphos-Komplexes bei 510,5 ppm und ist den beiden Phosphorsignalen bei 109 ppm und 90 ppm zuzuordnen. Wie beim Tangphos als Ligand resultiert die Aufspaltung des erwarteten Dubletts im  $^{31}\text{P}$ -NMR offensichtlich aus einem  $\mu^3$ -verbrückenden Hydrid.

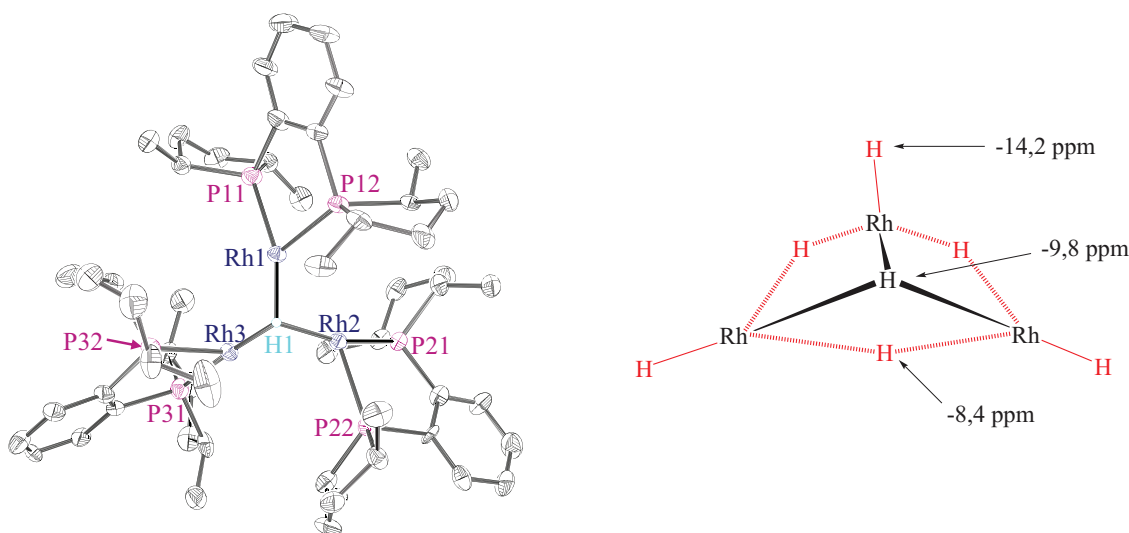
Neben den beschriebenen Signalen des Hydridkomplexes läßt sich noch das Signal des  $\eta^6$ -koordinierten Benzolkomplexes  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$ , dessen Struktur in Abbildung 3.2 gezeigt ist, identifizieren und ist vermutlich durch geringe Spuren von Benzol unbekannter Herkunft bei der Präparation des Komplexes verur-



sacht.

Zersetzungsprodukte des primär gebildeten Hydriddreikernkomplexes wie beim Tangphos konnten im NMR nicht gefunden werden. Die Zeit zwischen der Probenvorbereitung und der eigentlichen Messung des  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrums war hier aber auch deutlich kürzer als beim Tangphos, was diesen Unterschied hinlänglich erklärt.

Es gelang auch in diesem Fall einen der Einkristalle mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Eine Darstellung dieser Struktur findet sich in Abbildung 5.10.



**Abbildung 5.10:** Molekülstruktur des Kations im  $\{[\text{Rh}((S,S)\text{-Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  (ORTEP, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Es konnte nur das  $\mu^3$ -verbrückende Hydrid verfeinert werden. Die in Analogie zum Dreikernkomplex des Tangphos über NMR-Spektroskopie bestätigten  $\mu_2$ -verbrückenden sowie terminalen Hydride ließen sich aus der vorhandenen Elektronendichte nicht verfeinern. Im rechten Schema sind diese rot gekennzeichnet. Alle übrigen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Abstand Rh-Rh 2,776-2,790(1) Å.

Die gefundene Struktur beschreibt analog zum bereits diskutierten Komplex mit dem Liganden Tangphos einen Dreikernkomplex in welchem drei Rhodium-Ligand-Einheiten über ein  $\mu_3$ -verbrückendes Hydrid miteinander verbunden sind. Wenngleich nur das  $\mu_3$ -verbrückende Hydrid aus der Restelektronendichte verfeinert werden konnte, so sprechen die prinzipiell zum  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$  identischen  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten für eine analoge Struktur.

Wie auch beim Tangphos ist in diesem Fall der mittlere Rhodium-Rhodium Abstand mit 2,78 Å kürzer als im vergleichbaren Komplex  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})]_3(\mu_2\text{-OMe})_2\}[\text{BF}_4]$  (3,118 Å). Es handelt sich hier dementsprechend um einen Rhodium(III)-Komplex, was den verkürzten Rhodium-Rhodium Abstand wiederum hinlänglich erklärt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die Mehrkernigkeit in „Werner-Komplexen“ wird durch  $\mu$ -verbrückende Liganden erreicht, es existieren keine Metall-Metall-Bindungen. Dagegen sind Metallcluster nach Cotton (Elschenbroich<sup>165</sup>) Mo-

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auch für den Liganden Me-DuPhos, obwohl dieser über eine Phenylbrücke im Ligandenrückgrat verfügt, nach der Hydrierung des Diolefins in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan die Bildung eines über Hydride verbrückten Dreikernkomplexes  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  erfolgt.

Diese  $\mu$ -hydridverbrückten Dreikernkomplexe sind folgendermaßen aufgebaut: Die Verknüpfung der Rhodiumatome untereinander erfolgt über ein  $\mu_3$ -verbrückendes Hydrid, welches über der durch die Rhodiumatome charakterisierten Ebene steht, sowie durch drei  $\mu_2$ -verbrückende Hydride, welche jeweils zwei Rhodiumatome miteinander verbinden. Daneben ist jeweils ein Hydrid an jedes Rhodiumatom gebunden. Solche Spezies sind nach unserem Wissen die ersten beschriebenen Rhodiumkomplexe dieser Art. Überraschend ist die große Stabilität dieser Komplexe. Sie sind immerhin so stabil, dass sie auch neben dem Solvenskomplex in Methanol vorliegen können (Abbildung 5.4, mittleres Spektrum), analog wie aromatenverbrückte Dimere ebenfalls neben Solvenskomplexen vorliegen können.<sup>34,35,150</sup>

Für die getesteten Liganden Tangphos und Me-DuPhos wurden neben den in den Abbildungen 5.6 und 5.10 gezeigten Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalyse auch umfangreiche NMR-Untersuchungen durchgeführt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus diesen Analysen findet sich in Tabelle 5.2. Die große Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})$  für beide Spezies resultiert aus der großen strukturellen Ähnlichkeit der beiden Rhodium-Dreikernkomplexe.

**Tabelle 5.2:** Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die beiden eindeutig identifizierten Hydriddreikernkomplexe vom Typ  $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_3\text{-H})(\mu_2\text{-H})_3\}[\text{BF}_4]_2$ .

Chelatligand	$\delta$ [ppm], ( $^{31}\text{P}$ )	( $^{31}\text{P}$ , $^{103}\text{Rh}$ ) [Hz]	$\delta$ ( $^{103}\text{Rh}$ ) [ppm]
Tangphos	133,8	108	510,5
	122,1	105	
Me-DuPhos	109,4	113	328
	90,3	100	

Prinzipiell eignet sich auch die IR-Spektroskopie zum Nachweis der Rhodium-Wasserstoffbindungen. Leider finden sich für diese speziellen Bindungen nur sehr wenige Informationen in der Literatur, z. B. wird von *Keim et al.*<sup>166</sup> sowie *Ilmayer* und *Nyholm*<sup>167</sup> die Streckschwingung der Rhodium-Wasserstoffbindung im  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhH}$  bei einer Wellenzahl von  $2020\text{ cm}^{-1}$  beschrieben. IR-Messungen mit den Hydriddreikernkomplexen wurden für diese Arbeit aus zeitlichen Gründen jedoch nicht mehr durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit sind jedoch noch Et-DuPhos, Et-Ferrotane und Et-Butiphan als prinzipiell in Frage kommende Liganden zur Ausbildung der beschriebenen Dreikernkomplexe getestet worden. Im Falle des Et-DuPhos konnten in einer Lösung von  $2,0 \cdot 10^{-2}\text{ mmol } [\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 1 ml Methanol nach ca. sechs

leküle, in denen eine endliche Gruppe von Metallatomen ausschließlich oder zumindest in beträchtlichen Maße von Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten wird.



Monaten zwar gelbe Nadeln isoliert werden, diese waren allerdings nicht für die Röntgendiffraktometrie geeignet und in der absoluten Menge zu klein für eine sinnvolle NMR-spektroskopische Untersuchung.

Alternativ wurden deshalb *in situ* NMR-Untersuchungen in Dichlormethan durchgeführt. Nach der Hydrierung der Diolefine in den Komplexen mit den Liganden Et-DuPhos, Ferrotane und Et-Butiphane waren für alle getesteten Liganden eindeutig Resonanzen im Hydridbereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren detektierbar. Diese waren jedoch sehr komplex und durch Überlagerung einiger Signale untereinander nicht auszuwerten. Die zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren befinden sich im Anhang, Abbildungen B.16, B.17 und B.18.

## 5.4. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe in der asymmetrischen Hydrierung

Bei den ausführlich charakterisierten Dreikernhydridkomplexen  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  bzw.  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  handelt es sich um sterisch anspruchsvolle Rhodium(III)-Komplexe. Von den strukturell ähnlichen  $\mu_3$ -methoxy- bzw.  $\mu_3$ -hydroxyverbrückten Rhodium(I)-Dreikernkomplexen ist bekannt, dass sie sich zwar als Hydrierkatalysatoren einsetzen lassen, die entsprechenden Aktivitäten aber deutlich unter denen liegen, die man mit den klassischen Solvenskomplexen erreicht. Erst die Zugabe von Säuren führt zu einer erhöhten Aktivität ohne Induktionsperioden.<sup>92,157,168</sup> Da vermutlich die Dreikernkomplexe selber aber aus sterischen Gründen nicht hydrieraktiv sein können, sollten Zersetzungsprodukte für die zu beobachtende Hydrierung prochiraler Olefine verantwortlich sein. Da nach Zusatz von Säuren zu den Hydrierungen mit den  $\mu_3$ -verbrückten Methoxy- bzw. Hydroxydreikernkomplexen etwa dieselben Aktivitäten wie mit dem Solvenskomplex erreicht werden und zudem auch die Enantioselektivitäten gleich sind, liegt die Vermutung nahe, dass aus den Dreikernkomplexen während der Hydrierung wieder die Solvenskomplexe generiert werden<sup>i</sup>.

Natürlich war es von Interesse auch die Eignung der Hydriddreikernkomplexe als Hydrierkatalysatoren zu testen, zumal die Komplexe schon pro Rhodium zwei Hydride enthalten und zur Bildung von Dihydridsubstratkomplexen formal nur noch das prochirale Olefin koordinieren müssen. Überdies sind die Dihydridsubstratkomplexe wie unten noch dargestellt, sowohl Bestandteil der *unsaturated* als auch der *dihydride route*.

Um die Ergebnisse bezüglich Aktivität und Enantioselektivität mit einer Referenz zu vergleichen wurden zunächst Hydrierungen mit dem  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  durchgeführt<sup>ii</sup>.

Die Hydrierung mit AMe unter Standardbedingungen (1,0 mmol prochirales Olefin) führte zu einer Anfangsgeschwindigkeit von mehr als 35 ml/min. Der *ee*-Wert beträgt,

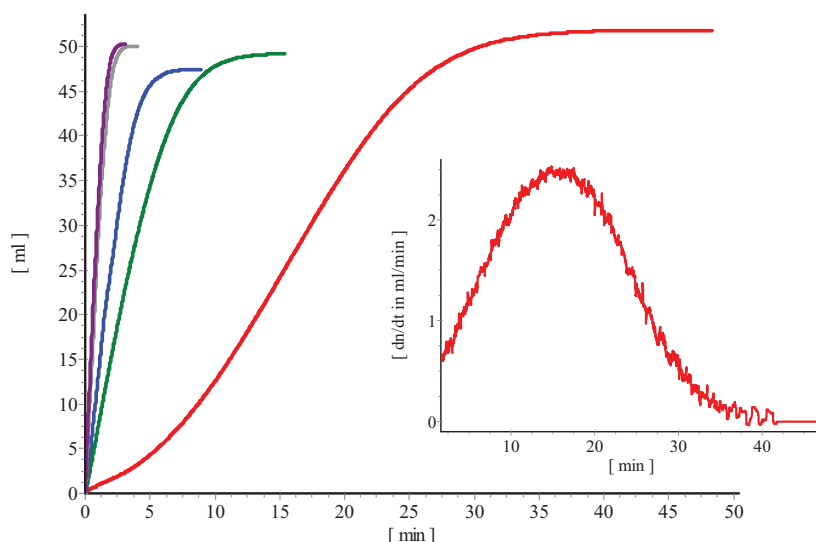
<sup>i</sup>Nach *Saito et al.* bilden sich die Dreikernkomplexe aus den Solvenskomplexen über  $\mu_2$ -verbrückte Spezies als Intermediate (vergleiche Abbildung 5.8), eine mögliche Reversibilität der Bildung wäre ein einfaches Modell für die Zersetzung.<sup>156</sup>

<sup>ii</sup>Zur Vermeidung von Induktionsperioden wurde der COD-Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  13 min vorhydriert, was  $\approx 99,2\%$  COD-Umsatz als siebenfache Halbwertszeit entspricht. Nach Kapitel 2.2.2 ist  $\tau_{1/2}=1,8$  min.

## 5. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe des Rhodiums

wie in der Literatur, 99 %.<sup>14</sup> Damit lässt sich ein erheblicher Diffusionseinfluss nicht ausschließen.

Selbst mit der halben Katalysatorkonzentration und dem üblicherweise langsamer hydrierbaren Itaconsäuredimethylester (ItMe<sub>2</sub>) wurden ebenfalls noch etwa 34 ml/min beobachtet, Abbildung 5.11 (graue und violette Kurve). Die Enantioselektivität beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur >99 %.<sup>169</sup>



**Abbildung 5.11:** Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von jeweils 2,0 mmol ItMe<sub>2</sub> mit den Komplexen [Rh(Tangphos)(MeOH)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (violett/graue) sowie {[Rh(Tangphos)H]<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)}[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (blau: 2 h Rühren unter Argon; grün: 1/2 h Rühren unter Argon; rot: ohne Rühren unter Argon (zugehöriges Geschwindigkeitsprofil im Ausschnitt)) in Methanol. Es wurde jeweils ein Äquivalent von 5,0·10<sup>-3</sup> mmol Rhodium verwendet, sonst Standardbedingungen.

Da es aber nur um orientierende Versuche für den direkten Vergleich mit dem Hydriddreikernkomplex ging und die Ergebnisse gut reproduzierbar sind, wurde auf eine aufwendigere Absenkung der Temperatur zur Verlangsamung der Hydrierung verzichtet.

Setzt man eine äquivalente Menge an {[Rh(Tangphos)H]<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)}[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ein, da der Dreikernkomplex drei Rhodiumatome enthält also 1,66·10<sup>-3</sup> mmol, so erhält man die in Abbildung 5.11 rechts gezeigte Hydrierkurve (rot). Es resultiert mit dem Dreikernhydridkomplex also eine deutlich langsamere Hydrierung als mit dem Methanol-Solvenskomplex. Klar sichtbar ist darüber hinaus eine Induktionsperiode, die sich als Maximum im Geschwindigkeitsprofil zeigt, welches als Ausschnitt ebenfalls in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Die Enantioselektivität beträgt 98,3 % und ist damit etwas tiefer als für die Referenz<sup>i</sup>.

Die Induktionsperiode selbst deutet auf eine „Aktivierung“ hin, die offensichtlich mit der Vermutung einhergeht, dass der Hydriddreikernkomplex<sup>ii</sup> in Gegenwart des

<sup>i</sup>Da bekannt ist, dass ein Diffusionseinfluss die Enantioselektivität ändern kann,<sup>97,98</sup> sollen die unterschiedlichen *ee*-Werte nicht weiter diskutiert werden.

<sup>ii</sup>Der Hydriddreikernkomplex, dessen Struktur in Abbildung 5.6 dargestellt ist, sollte aus sterischen

prochiralen Olefins und Wasserstoff in hydrieraktive Spezies, möglicherweise dem Solvenskomplex, überführt wird. Tatsächlich lassen sich im anschließend gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale des Solvenskomplexes mit ca. 35 % neben weiteren bislang unbekannten Signalen detektieren (Anhang, Abbildung B.19). Obwohl ein vollständiger Umsatz an  $\text{ItMe}_2$  über den Wasserstoffverbrauch nachgewiesen wurde, sollte ausgeschlossen werden, dass die zusätzlichen Signale dem Substratkomplex entsprechen. Im Anhang, Abbildung B.20 ist ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit den bekannten Signalen für den Substratkomplex ( $\delta$  117 ppm, 111 ppm) neben dem COD- ( $\delta$  97,1 ppm) und dem Solvenskomplex ( $\delta$  123,9 ppm) dargestellt. Es ist aber keine Übereinstimmung mit dem Spektrum nach der Hydrierung zu sehen. Eine tiefergehende Betrachtung dieser entstandenen Spezies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Da der Dreikernkomplex selbst stabil ist, sollte die „Aktivierung“ des Hydriddreikernkomplexes eigentlich auch unter Argon in Gegenwart des  $\text{ItMe}_2$  ablaufen. Um das zu prüfen, wurde der Hydriddreikernkomplex vor der asymmetrischen Hydrierung einmal 30 min sowie einmal 120 min jeweils unter Argon in Gegenwart von  $\text{ItMe}_2$  präformiert. Die Ergebnisse der sich anschließenden Hydrierung (Abbildung 5.11) belegen in der Tat eine höhere Aktivität mit steigender Präformierungszeit unter Argon, bei einer Enantioselektivität jeweils größer 99 %, was der Referenz entspricht. Wenngleich die Ergebnisse nur orientierenden Charakter haben (alle Versuche mit dem Hydriddreikernkomplex wurden nur einmal durchgeführt) zeigt sich dennoch ein eindeutiger Trend. Induktionsperioden, eine steigende Aktivität nach einer Präformierung der Hydriddreikernkomplexe in Gegenwart des prochiralen Olefins unter Argon sowie analoge Enantioselektivitäten wie sie mit dem Solvenskomplex erzielt werden deuten darauf hin, dass sich die wohl inaktiven Dreikernkomplexe während der Messung in hydrieraktive Spezies, womöglich den Solvenskomplex umlagern<sup>1</sup>. Im einfachsten Fall ist eine Umkehr der Bildung der Hydriddreikernkomplexe aus dem Solvenskomplex zu vermuten. Weitere Details ließen sich im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr klären.

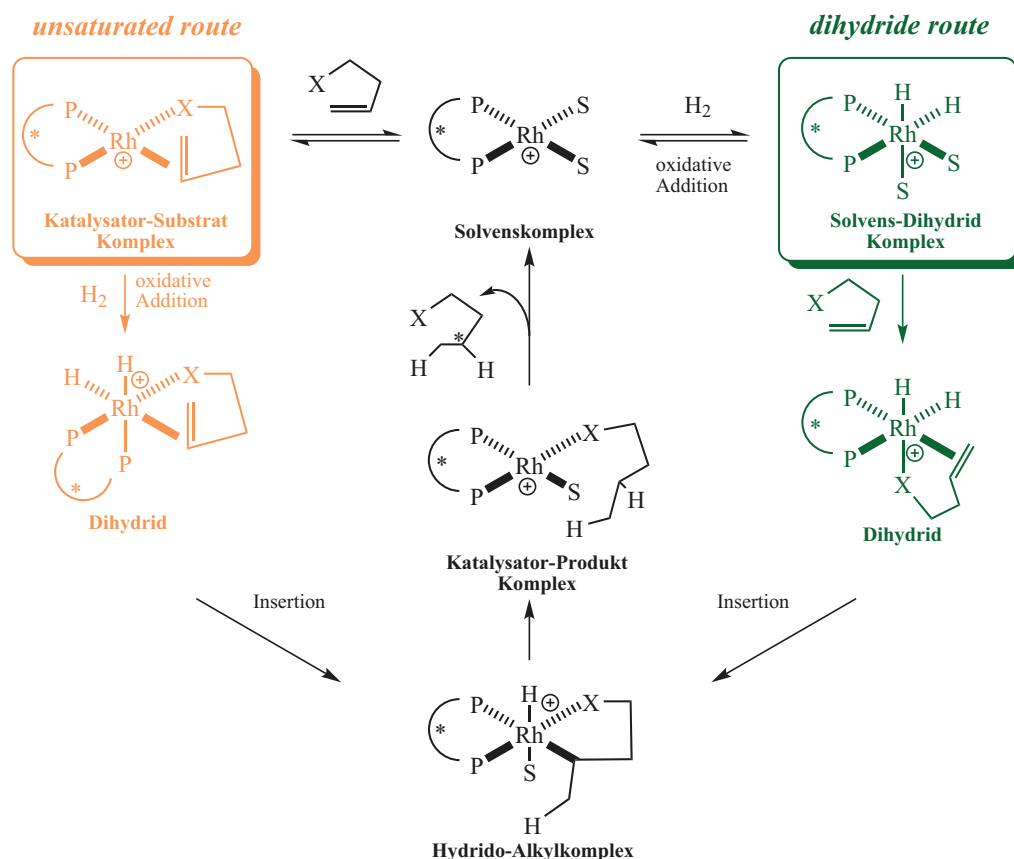
## 5.5. Zusammenfassung - Bedeutung der Ergebnisse

Rhodiumhydridkomplexe haben eine große Bedeutung für den Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung erlangt. Im Gegensatz zu der unter anderem von *Halpern*, *Landis*<sup>22,36,103,170–173</sup> und *Brown*<sup>174,175</sup> favorisierten „*unsaturated route*“ wird auf der Grundlage von in Tieftemperatur NMR-Messungen charakterisierten Hydridkomplexen alternativ die sogenannte „*dihydride route*“ diskutiert. Grundlage dieser Reaktionssequenz ist in Analogie zum klassischen *Wilkinson*-Katalysator,<sup>176–179</sup> ein Solvens-Dihydrid Komplex, welcher durch oxidative Addition von Wasserstoff an den Solvenskomplex gebildet wird und den Ausgangspunkt des Katalysezyklus für die „*dihydride route*“ darstellt (Abbildung 5.12).

Gründen nicht hydrieraktiv sein, da er keine für die Hydrierung notwendige zusätzliche Koordination des prochiralen Olefins erlaubt.

<sup>1</sup>Das wahrscheinlich weit auf Seiten des Dreikernkomplexes liegende Gleichgewicht zwischen demselben sowie dem Solvenskomplex wird in Anwesenheit des überschüssigen prochiralen Olefins ständig durch Bildung der mit Wasserstoff abreagierenden diastereomeren Katalysator-Substratkomplexe gestört. Dies führt zur kontinuierlichen Abnahme der Dreikernkomplekonzentration. Die Indukti-

## 5. Hydridverbrückte Dreikernkomplexe des Rhodiums



**Abbildung 5.12:** Die „unsaturated route“ (orange) und die „dihydride route“ (grün) als die zwei diskutierten Reaktionsmöglichkeiten für den Ablauf des Katalysezyklus in der asymmetrischen Hydrierung (nach Gridnev und Imamoto<sup>154</sup>).

In der „dihydride route“ reagiert zunächst der Solvenskomplex mit Wasserstoff zum Solvens-Dihydrid-Komplex. Mit dem entsprechenden Substrat entstehen daraufhin die stereoisomeren Rhodiumdihydridsubstratkomplexe. Die im Zyklus folgenden Hydridoalkylkomplexe sind dabei gemeinsames Bindeglied zwischen den beiden Mechanismen. Beide Alternativen unterscheiden sich also lediglich in der Reihenfolge, mit der das prochirale Olefin und Wasserstoff in den Katalysezyklus eintreten.

Wie bereits erwähnt, bildet das Vorhandensein des Solvens-Dihydrid-Komplexes die Grundlage für diese Alternative zur „unsaturated route“. Eine solche Spezies wurde unter anderem durch *in situ* Messungen von Gridnev und Imamoto am Beispiel des Liganden BisP\* (Abbildung 5.1) nachgewiesen. Durch Hydrierung des Diolefin-Komplexes bei  $-20^\circ\text{C}$  in deuteriertem Methanol zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{BisP}^*)(\text{MeOH})_2][\text{Anion}]$ , konnten nach weiterer Exposition von Wasserstoff und einer Temperatur von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$  im Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums Signale gefunden werden, die auf eine Solvens-Dihydrid-Spezies schließen lassen.<sup>151, 153, 154</sup>

Bereits Brown weist auf die Bedeutung des elektronischen Charakters eines Liganden und des damit verbundenen Effektes auf die Stabilität der entsprechenden Komplexe

onsperiode, sprich die ansteigende Hydrieraktivität, dokumentiert makroskopisch das Verhalten.

xe in den verschiedenen Stadien des Katalysezyklus hin. So unterteilt er die bekannten chelatisierenden Liganden in die älteren, elektronenärmeren Bisarylphosphan-Liganden und modernen, elektronenreichen Liganden. Zu den modernen Liganden zählen vor allen Dingen Liganden mit einer Phospholan- bzw. Phosphetanstruktur wie DuPhos und Tangphos, aber auch generell Liganden vom Typ  $R_L R_S P(X) P R_S R_L$ .  $R_L$  und  $R_S$  stellen dabei große (*Large*) bzw. kleine (*Small*) Alkylgruppen dar. Zur letzteren Gruppe gehört unter anderem der von *Gridnev* und *Imamoto* verwendete BisP\* Ligand.<sup>154</sup> Das Ergebnis seiner Betrachtungen fasst *Brown* wie folgt zusammen:

„In the classical biarylphosphine-based chemistry, formation of a stable dihydride from the initial 16-electron Rh solvate complex had never been demonstrated.“<sup>174</sup>

Alle bisher charakterisierten Solvens-Dihydrid-Komplexe konnten bislang jedoch nur über Tieftemperatur-NMR-Experimente identifiziert werden und sind bei Raumtemperatur instabil.<sup>154</sup>

Die Fragestellung welche Komplexe resultieren, wenn man kationische Diolefin-Komplexe, deren Bisphosphanliganden keine terminalen aromatischen Gruppen enthalten, in nicht koordinierenden Lösungsmitteln hydriert, führte zu dem Ergebnis, dass die in dieser Arbeit ausführlich untersuchten Liganden Tangphos und Me-DuPhos (zu den modernen Liganden gehörend) bisher unbekannte Hydridspezies, unter anderem auch Hydriddreikernkomplexe des Typs  $\{[Rh(PP^*)H]_3(\mu_2-H)_3(\mu_3-H)\}[BF_4]_2$  bilden. Letztere konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden.

Solche Verbindungen sind bislang nur aus der Komplexchemie des Iridiums bekannt.<sup>158</sup> Auffallend ist die große Stabilität, denn während die klassischen Dihydridkomplexe nur bei sehr tiefen Temperaturen nachzuweisen sind<sup>i</sup>, sind die Rhodiumhydrid-dreikernkomplexe bei Raumtemperatur sehr stabil.

Womöglich stellen die kristallisierten und stabilen Hydriddreikernkomplexe, Trimerisierungsprodukte der Solvens-Dihydrid-Komplexe dar. Offensichtliche Zerfallsprodukte des Tangphos-Dreikernkomplexes sind möglicherweise Dimerisierungsprodukte analog Abbildung 5.8 und entsprechen gegebenenfalls den von *Cullen et al.*<sup>155</sup> angenommenen  $\mu_2$ -hydridverbrückten Rhodiumkomplexen (Abbildung 5.2).

Welche Zusammenhänge zwischen den bekannten Dihydridkomplexen und den hier erstmals beschriebenen Dreikernkomplexen bestehen ist noch unklar. Auch ist eine mögliche Rolle im Katalysezyklus der asymmetrischen Hydrierung bisher weitestgehend offen.

<sup>i</sup>Es ist bis heute nicht nachgewiesen, ob die Dihydridkomplexe während der asymmetrischen Hydrierung, die üblicherweise bei Raumtemperatur durchgeführt wird, überhaupt relevant sind.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit waren kinetische und komplexchemische Untersuchungen hauptsächlich an Rhodium- aber auch an Zirkonium- bzw. Hafnium-Komplexen besonders mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie.

Zunächst wurde die UV-vis-spektroskopische Verfolgung der stöchiometrischen Hydrierung des Diolefines in Rhodiumkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})][\text{Anion}]$  ( $\text{PP}^*$  = chelatisierendes Bisphosphan) untersucht, da die bisher bekannten Möglichkeiten der stöchiometrischen oder katalytischen Hydrierung besonders bei sehr langsamen Reaktionen versagen.

Um die neue Methode zu testen, wurde zunächst am Beispiel der Methyl- bzw. Ethylsubstituierten DuPhos-Katalysatoren gezeigt, dass sich die für die stöchiometrische Hydrierung eigentlich erwartete komplexe Reaktionssequenz einer Folgereaktion auf eine einfache Pseudoreaktion 1. Ordnung reduzieren lässt. Aus der durch einen nichtlinearen Ausgleich der gemessenen Absorptionsdaten in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Pseudogeschwindigkeitskonstante ist die gesuchte jeweilige Vorhydrierzeit zur Generierung des katalytisch aktiven Solvenskomplexes leicht zu errechnen.

Am Beispiel der Liganden DPPE und DIPAMP konnte ergänzend gezeigt werden, dass diese neue Methode auch geeignet ist, sehr langsame Reaktionen (Hydrierzeiten bis zu 30 Stunden) kinetisch zu quantifizieren. Dies war mit bisherigen Methoden nicht möglich. Darüber hinaus wurde für den Fall schnellerer Diolefinhydrierungen am Beispiel des Tangphos-Liganden gezeigt, dass sich mit der gewählten apparativen Lösung Geschwindigkeitskonstanten von maximal etwa  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  ohne störenden Diffusionseinfluss ermitteln lassen.

Seit langem bekannte Rhodiumaromatenkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\eta^6\text{-Aromat}][\text{Anion}]$  können durch ihre große Stabilität deaktivierend in homogen katalysierten Reaktionen wirken. Es konnten 11 entsprechende Komplexe für verschiedene Bisphosphanliganden wie z. B. DPPE, DuPhos und Tangphos mit Benzol, Toluol, Mesitylen, Anilin, Styrol und Anthracen kristallin dargestellt werden, was die große Stabilität qualitativ bestätigt. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie ( $^{31}\text{P}$  und  $^{103}\text{Rh}$ ) sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, Stabilitätskonstanten für verschiedene Rhodiumaromatenkomplexe zu ermitteln, da in der Literatur wenig Angaben existieren.

Zur Lösung der Aufgabenstellung wurde zum einen die klassische UV-vis-spektroskopische Titration des Aromaten zum Solvenskomplex durchgeführt, die gesuchten Stabilitätskonstanten lassen sich aus den jeweiligen Titrationsspektren des eingestellten Gleichgewichts ermitteln. Zum anderen wurde eine dynamische Methode verwendet, in welcher die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung UV-vis-spektroskopisch verfolgt wird. Mit den resultierenden Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion, bzw. aus dem Verhältnis dieser lässt sich ebenfalls die Stabilitätskonstante errechnen.

Das Gleichgewicht kann man dabei zum einen ausgehend vom kristallisierten Aro-



---

matenkomplex und zum anderen ausgehend vom Solvenskomplex sowie dem Aromaten betrachten. Ersteres erwies sich aber durch den notwendigen Einsatz von Lösungsmittelgemischen als nicht praktikabel. Sehr vorteilhaft dagegen konnte die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei einer Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom Solvenskomplex durchgeführt werden. Dabei wurde für die schwierige Auswertung der komplexen Systeme in Kombination mit der UV-vis-Spektroskopie die „Formale Integration“ angewandt.

Es ist erstmals gezeigt worden, dass die Stabilitäten der Toluol- größer als die der entsprechenden Benzolkomplexe sind, weil bei der Verwendung von Toluol die Bildungsreaktion schneller und die Zerfallsreaktionen langsamer als mit Benzol verlaufen. Die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten der Komplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\eta^6\text{-Aromat})][\text{BF}_4]$  im Bereich von 10,0 bis 35,0 °C ergänzen die Untersuchungen.

Die Kombination von strukturliefernder NMR- mit schneller UV-vis-Spektroskopie wurde am Beispiel mechanistisch-kinetischer Arbeiten zur Bildung von Metallazyklopentanen des Hafniums und Zirkoniums mit Ethylen als gasförmigem Reaktionspartner methodisch untersucht. Durch die Realisierung von Pseudobedingungen bezüglich des Ethylens ließ sich die Folgereaktion jeweils 2. Ordnung auf eine Reaktion jeweils 1. Ordnung reduzieren. Auf diesem Wege wurden die Konstanten für die Reaktion von *rac*-(ebthi) $\text{M}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$  (ebthi = 1,2-Ethylen-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydroindenyl) mit  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) für 25 °C erstmals bestimmt. Überraschenderweise konnte auch ein bislang noch nicht charakterisiertes kurzlebige Intermediat bei der Bildung des Hafnazyklopentens, höchstwahrscheinlich ein Bis- $\pi$ -Komplex, belegt und kinetisch-spektroskopisch charakterisiert werden.

Bezüglich der Auswertung und Interpretation der gemessenen UV-vis-Reaktionsspektren wurde als analytische Methode die Reinkomponentenanalyse (Faktoranalyse) für ausgewählte Beispiele getestet. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Ergebnisse ohne *á priori*-Informationen zu erhalten sind und sich damit angenommene Reaktionssequenzen mindestens bestätigen lassen. Konkret konnte gezeigt werden, dass die Faktoranalyse im Falle der als Pseudoreaktion 1. Ordnung ablaufenden Diolefinhydrierung als auch der als Folgereaktion charakterisierten Umsetzung des Hafnazyklopropens mit Ethylen zum Hafnazyklopenten zu denselben Ergebnisse wie die konventionelle Auswertung führt. Somit ist die Reinkomponentenanalyse ein wichtiges Werkzeug zur Auswertung und Interpretation UV-vis-spektroskopischer Messungen.

Systematische komplexchemische Untersuchungen zur Hydrierung von Diolefinkomplexen führten zu dem Ergebnis, dass erstmals hydridverbrückte Dreikernkomplexe vom Typ  $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  entstehen. Solche Komplexe wurden mit den Liganden Tangphos und Me-DuPhos kristallin dargestellt und umfangreich mittels NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Während für den Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung kontrovers diskutierte Dihydrid-Solvenskomplexe nur bei tiefen Temperaturen stabil und nachweisbar sind, überrascht die große Stabilität dieser bisher nicht bekannten Verbindungen, deren Bedeutung für die asymmetrische Hydrierung jedoch noch unklar ist.

# A. Mathematische Herleitungen

## A.1. Randbedingungen für die Reduzierung einer Folgereaktion auf eine Reaktion 1. Ordnung

Mit den Abkürzungen A = Diolefin-Komplex, B = Monoolefin-Komplex, C = Alkan, D = Solvenskomplex und E = Monoolefin ergeben sich aus dem in Abbildung 2.2 gezeigten Reaktionschema folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] - k_3 \cdot [B] + k_{-3} \cdot [D] [E] \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_2 \cdot [B] \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [B] - k_{-3} \cdot [D] [E] \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_3 \cdot [B] - k_{-3} \cdot [D] [E] \quad (\text{A.5})$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für das Gleichgewicht zwischen Monoolefin-Komplex, Solvenskomplex sowie dem freien Olefin folgendes Verhältnis.

$$K_M = \frac{[D] \cdot [E]}{[B]} \quad (\text{A.6})$$

$$[E] = \frac{K_M \cdot [B]}{[D]} \quad (\text{A.7})$$

Differenzieren von A.7 führt zu:

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{K_M}{[D]} \cdot \frac{d[B]}{dt} - [B] \frac{K_M}{[D]^2} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{A.8})$$

Aus der Addition von A.2 und A.5 bzw. der Subtraktion von A.5 von A.4 folgt

$$\frac{d[B]}{dt} + \frac{d[E]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d[D]}{dt} - \frac{d[E]}{dt} = k_2 \cdot [B] \quad (\text{A.10})$$



Einsetzen von A.8 in A.9 bzw. A.10 führt zu:

$$\left(1 + \frac{K_M}{[D]}\right) \frac{d[B]}{dt} - [B] \frac{K_M}{[D]^2} \frac{d[D]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (\text{A.11})$$

$$\left(1 + [B] \frac{K_M}{[D]^2}\right) \frac{d[D]}{dt} - \frac{K_M}{[D]} \frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] \quad (\text{A.12})$$

Weil D während der Reaktion akkumuliert wird, ist nach kurzer Anlaufzeit:

$$\frac{[E]}{[D]} \ll 1 \quad (\text{A.13})$$

und damit unter Berücksichtigung von Gleichung A.7 natürlich auch:

$$\frac{K_M \cdot [B]}{[D]^2} = \frac{[E]}{[D]} \ll 1 \quad (\text{A.14})$$

Das Gleichgewicht liegt außerdem auf Seiten des Solvenskomplexes. Damit wird  $K_M$  weit größer als 1 und es gilt insbesondere für verdünnte Lösungen (kleine Konzentrationen an  $[D]$ ) wie sie für die UV-vis-Spektroskopie verwendet werden:

$$\frac{K_M}{[D]} \gg 1 \quad (\text{A.15})$$

Damit vereinfacht sich Gleichung A.11 zu:

$$\left(\frac{K_M}{[D]}\right) \cdot \frac{d[B]}{dt} - [B] \frac{K_M}{[D]^2} \cdot \frac{d[D]}{dt} \approx k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad (\text{A.16})$$

Die Addition von A.16 und A.12 unter Berücksichtigung von A.14 führt schließlich zu:

$$\frac{d[D]}{dt} \approx k_1 [A] \quad (\text{A.17})$$

mit der bekannten Lösung für A.1 ( $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ ) folgt:

$$[D] \approx [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{A.18})$$

Aus der Stöchiometrie folgt:

$$[A_0] - [A] = [B] + [D] \quad (\text{A.19})$$

bzw.

$$1 - \frac{[A]}{[A_0]} = \frac{[B]}{[A_0]} + \frac{[D]}{[A_0]} \quad (\text{A.20})$$

Wenn man die Lösungen für  $[A]$  und  $[D]$  einsetzt, resultiert zwangsläufig:

$$\frac{[B]}{[A_0]} \ll 1 \quad (\text{A.21})$$

Mit anderen Worten; es ist bewiesen dass die Konzentration von  $[B]$  sehr klein ist. Somit resultiert letztlich für die Reaktionssequenz eine einfach auszuwertende Reaktion 1. Ordnung ohne weitere Annahmen bezüglich  $k_2$  und  $k_3$ .

## A.2. Kinetische Auswertung einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung direkt aus der Absorption

Die Größe  $x$  wird als Reaktionslaufzahl (Stoffumsatz pro Volumeneinheit) bezeichnet. Mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  lässt sich die Änderung der Konzentration eines Stoffes mit  $\Delta[A] = [A]_i - [A]_{i,0} = \nu_i \cdot x$  allgemein beschreiben. Durch Differentiation nach der Zeit  $t$  ergibt sich dann folgende allgemeine Differentialgleichung.

$$\frac{d[A]_i}{dt} = \nu_i \frac{dx}{dt} = \nu_i \cdot \dot{x}$$

Ebenso kann die Reaktion  $A \xrightarrow{k_1} B$  durch die Reaktionslaufzahl  $x$  beschrieben werden und lässt sich stöchiometrisch über den Zusammenhang

$$x = [A]_0 - [A] \quad (\text{A.22})$$

ausdrücken. Nach *Bouguer-Lambert-Beer* (Gleichung 1.1) lässt sich diese auch durch die Extinktionsdifferenz  $\Delta E_\lambda$  ausdrücken

$$\Delta E_\lambda = E_\lambda - E_{\lambda,0} = Q_\lambda \cdot x \quad (\text{A.23})$$

mit

$$E_{\lambda,0} = l \cdot \epsilon_{\lambda,A} \cdot [A]_0 \quad \text{und} \quad Q_\lambda = l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A}) \quad (\text{A.24})$$

Durch Differentiation nach der Zeit  $t$  wird daraus

$$\dot{E}_\lambda = Q_\lambda \cdot \dot{x} \quad (\text{A.25})$$

Wobei  $\dot{x}$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung enthält:

$$\dot{x} = k_1 \cdot [A] \quad (\text{A.26})$$

Setzt man den Ausdruck A.22 in die Gleichung A.23 ein, folgt

$$E_\lambda - E_{\lambda,0} = l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A}) \cdot ([A]_0 - [A])$$

und nach Umstellung

$$E_\lambda = l \cdot \epsilon_{\lambda,B} \cdot [A]_0 - l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A}) \cdot [A] \quad (\text{A.27})$$

Zur Zeit  $t \rightarrow \infty$  ist die Reaktion beendet und damit  $[A] = 0$ . Für die Extinktion zu diesem Zeitpunkt gilt dann

$$E_\lambda(t \rightarrow \infty) \Rightarrow E_{\lambda,\infty} = l \cdot \epsilon_{\lambda,B} \cdot [A]_0$$

Also kann für Gleichung A.27 auch geschrieben werden

$$E_\lambda = E_{\lambda,\infty} - l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A}) \cdot [A] \quad (\text{A.28})$$

Hieraus erhält man für  $[A]$

$$[A] = \frac{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda}{l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A})} \quad (\text{A.29})$$

Mit den Gleichungen A.25 und A.26 folgt daraus:

$$\dot{E}_\lambda = l \cdot (\epsilon_{\lambda,B} - \epsilon_{\lambda,A}) \cdot k_1 \cdot [A] \quad (\text{A.30})$$

woraus durch Einsetzen von Gleichung A.29 folgende Gleichung erhalten wird.

$$\dot{E}_\lambda = \frac{dE_\lambda}{dt} = k_1 \cdot (E_{\lambda,\infty} - E_\lambda) = k_1 \cdot E_{\lambda,\infty} - k_1 \cdot E_\lambda \quad (2.2)$$

Diese Gleichung kann nun umgestellt und integriert werden und man erhält den Zusammenhang

$$\ln \left( \frac{E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,t}}{E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,0}} \right) = -k_1 \cdot t, \quad (\text{A.31})$$

welcher nach Delogarithmieren die gesuchte Gleichung ergibt.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,\infty} + (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot e^{(k_1 \cdot t)} \quad (2.3)$$

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass ein nichtlinearer Ausgleich der Absorption als Funktion der Zeit zur Bestimmung der gesuchten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verwendet werden kann.

## A.3. Berechnung der Konzentration von Rhodiumkomplexen in koordinierenden Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Substrat und Aromat

Die folgende Herleitung bezieht sich auf die Reaktionssequenz in Abbildung 3.1. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für

$$K_{\text{Substrat}} = \frac{[Rh_{\text{Substrat}}]}{[Rh_{\text{Solvens}}] \cdot [\text{Substrat}]}$$

und

$$K_{\text{Aromat}} = \frac{[Rh_{\text{Aromat}}]}{[Rh_{\text{Solvens}}] \cdot [\text{Aromat}]}$$

Durch Umstellen nach  $[Rh_{\text{Solvens}}]$  und anschließendem Gleichsetzen resultiert:

$$\frac{[Rh_{\text{Substrat}}]}{K_{\text{Substrat}} \cdot [\text{Substrat}]} = \frac{[Rh_{\text{Aromat}}]}{K_{\text{Aromat}} \cdot [\text{Aromat}]}$$

was zu

$$\frac{[Rh_{\text{Substrat}}]}{[Rh_{\text{Aromat}}]} = \frac{K_{\text{Substrat}}}{K_{\text{Aromat}}} \cdot \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Aromat}]} \quad (\text{A.32})$$

führt. Aus der Stöchiometrie folgt  $[Rh_{\text{Substrat}}] = [Rh_0] - [Rh_{\text{Aromat}}]$ . Durch Substitution wird Gleichung A.32 zu

$$\frac{[Rh_0] - [Rh_{\text{Aromat}}]}{[Rh_{\text{Aromat}}]} = \frac{[Rh_0]}{[Rh_{\text{Aromat}}]} - 1 = \frac{K_{\text{Substrat}}}{K_{\text{Aromat}}} \cdot \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Aromat}]} \quad (\text{A.33})$$

woraus sich nach Umstellen

$$[Rh_{\text{Aromat}}] = \frac{[Rh_0]}{\left( \frac{K_{\text{Substrat}}}{K_{\text{Aromat}}} \cdot \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Aromat}]} \right) + 1} \quad (3.1)$$

ergibt.

## A.4. Auswertung spektroskopischer Absorptionsdaten der reversiblen Bildung von C aus A und B

### A.4.1. Voraussetzungen

Die beiden Teilreaktionen lassen sich jeweils durch die Reaktionslaufzahlen  $x_1$  und  $x_2$  beschreiben, siehe Tabelle A.1.

**Tabelle A.1:** Rechteckschema für die reversible Reaktion  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$  nach *J. Polster*.<sup>18</sup>

	A	B	C	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	-1	+1	$k_1 \cdot A \cdot B$
$x_2$	+1	+1	-1	$k_{-1} \cdot C$
$X$	-1	-1	+1	$k_1 \cdot A \cdot B - k_{-1} \cdot C$

Die Tabelle stellt die stöchiometrischen Koeffizienten ( $\nu$ ) für die beiden Teilreaktionen des Reaktionsmodells neben den Reaktionslaufzahlen ( $x$ ) dar. Es ist offensichtlich dass Hin- und Rückreaktion linear voneinander abhängen. Damit können beide Reaktionslaufzahlen  $x_1$  und  $x_2$  auf nur eine Reaktionslaufzahl  $X$  reduziert werden. Das resultierende Differentialgleichungssystem mit  $\dot{X} = \dot{x}_1 - \dot{x}_2$  wird somit wie folgt aufgestellt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \cdot [B] + k_{-1} \cdot [C] = -\dot{x}_1 + \dot{x}_2 = -\dot{X} \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \cdot [B] + k_{-1} \cdot [C] = -\dot{x}_1 + \dot{x}_2 = -\dot{X} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [C] = \dot{x}_1 - \dot{x}_2 = \dot{X} \quad (\text{A.36})$$

Mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  und der Reaktionslaufzahl  $X$  lässt sich die Änderung der Konzentration der Stoffe wie folgt beschreiben:

$$\Delta[A] = [A] - [A]_0 = -X \Rightarrow [A] = [A]_0 - X \quad (\text{A.37})$$

$$\Delta[B] = [B] - [B]_0 = -X \Rightarrow [B] = [B]_0 - X \quad (\text{A.38})$$

da  $[C]_0 = 0$  folgt

$$\Delta[C] = [C] - [C]_0 = [C] = X \Rightarrow [C] = X \quad (\text{A.39})$$

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit ergibt sich, wenn man den erfolgten Umsatz nach der Gleichgewichtseinstellung  $y_\infty$  verwendet.

$$[A]_\infty = [A]_0 - y_\infty \Rightarrow [A]_0 = [A]_\infty + y_\infty$$

$$[B]_\infty = [B]_0 - y_\infty \Rightarrow [B]_0 = [B]_\infty + y_\infty$$

$$[C]_\infty = y_\infty \Rightarrow 0 = [C]_\infty - y_\infty$$

Damit ergibt sich mit  $\Delta y$  als Abstand vom Gleichgewicht.

$$[A] = [A]_{\infty} + \Delta y \quad (\text{A.40})$$

$$[B] = [B]_{\infty} + \Delta y \quad (\text{A.41})$$

$$[C] = [C]_{\infty} - \Delta y \quad (\text{A.42})$$

Diese Gleichungen sind Grundlage der beiden folgenden Ableitungen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für das gegebene Reaktionsmodell.

#### A.4.2. Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen aus UV-vis-spektroskopischen Daten durch eine lineare Regression unter Verwendung des Absorptionsendwertes $E_{\lambda, \infty}$ im Gleichgewicht

Mit dem Abstand vom Gleichgewicht ist die Differentialgleichung A.35 durch Einsetzen der Gleichungen A.40, A.41 und A.42 auch als  $d\Delta y/dt$  zu beschreiben.

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d\Delta y}{dt} = -k_1 \cdot ([A]_{\infty} + \Delta y) \cdot ([B]_{\infty} + \Delta y) + k_{-1} \cdot ([C]_{\infty} - \Delta y) \quad (\text{A.43})$$

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion gleich. Daher führt Gleichung A.43 nach Ausmultiplizieren und Umstellen zu:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = & \underbrace{-k_1 \cdot [A]_{\infty} \cdot [B]_{\infty} + k_{-1} \cdot [C]_{\infty}}_{\text{im Gleichgewicht}=0} \\ & - k_1 \cdot ([A]_{\infty} \cdot \Delta y + [B]_{\infty} \cdot \Delta y) - k_{-1} \cdot \Delta y - k_1 \cdot \Delta y^2 \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Weiteres Vereinfachen durch Ausklammern und Umstellen führt schließlich zu:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d\Delta y}{dt} = - (k_1 \cdot ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) + k_{-1}) \cdot \Delta y - k_1 \cdot \Delta y^2 \quad (\text{A.45})$$

Mit den Gleichungen 1.2, A.40, A.41 sowie A.42 wird die Absorption als proportionale Größe nach dem *Bouguer-Lambert-Beer*'schen Gesetz eingeführt.

$$\begin{aligned} E_{\lambda} &= l \cdot (\epsilon_{\lambda, A} \cdot [A] + \epsilon_{\lambda, B} \cdot [B] + \epsilon_{\lambda, C} \cdot [C]) \\ &= l \cdot (\epsilon_{\lambda, A} \cdot ([A]_{\infty} + \Delta y) + \epsilon_{\lambda, B} \cdot ([B]_{\infty} + \Delta y) + \epsilon_{\lambda, C} \cdot ([C]_{\infty} - \Delta y)) \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Für die Absorption zum Zeitpunkt  $t = \infty$  gilt dann:

$$E_{\lambda, \infty} = l \cdot (\epsilon_{\lambda, A} \cdot [A]_{\infty} + \epsilon_{\lambda, B} \cdot [B]_{\infty} + \epsilon_{\lambda, C} \cdot [C]_{\infty}) \quad (\text{A.47})$$

Durch Subtraktion der Gleichung A.47 von Gleichung A.46 folgt:

$$\Delta E = E_{\lambda} - E_{\lambda, \infty} = l \cdot \underbrace{(\epsilon_{\lambda, A} + \epsilon_{\lambda, B} - \epsilon_{\lambda, C})}_{-Q_{\lambda}} \cdot \Delta y$$

mit  $-Q_\lambda = l \cdot (\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_C)$  folgt daher

$$\Delta E = E_\lambda - E_{\lambda,\infty} = -Q_\lambda \cdot \Delta y \quad (\text{A.48})$$

Damit lässt sich die Differentialgleichung A.45 als Funktion der Absorption folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{d(E_\lambda - E_{\lambda,\infty})}{dt} &= -Q_\lambda \cdot \frac{d\Delta y}{dt} \\ \frac{d(E_\lambda - E_{\lambda,\infty})}{dt} &= (k_1 \cdot ([A]_\infty + [B]_\infty) + k_{-1}) \cdot Q_\lambda \cdot \Delta y + \frac{k_1}{Q_\lambda} \cdot \Delta y^2 \cdot Q_\lambda^2 \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Einfügen von A.48 für  $\Delta y$  ergibt dann

$$\begin{aligned} \frac{d(E_\lambda - E_{\lambda,\infty})}{dt} &= - (k_1 \cdot ([A]_\infty + [B]_\infty) + k_{-1}) \cdot (E_\lambda - E_{\lambda,\infty}) \\ &\quad - \frac{k_1}{Q_\lambda} \cdot (E_\lambda - E_{\lambda,\infty})^2 \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

mit

$$z_1 = k_1 \cdot ([A]_\infty + [B]_\infty) + k_{-1} \quad (\text{A.51})$$

und

$$z_2 = \frac{k_1}{Q_\lambda} \quad (\text{A.52})$$

wird Gleichung A.50 vereinfacht zu

$$\frac{d(E_\lambda - E_{\lambda,\infty})}{dt} = -z_1 \cdot (E_\lambda - E_{\lambda,\infty}) - z_2 \cdot (E_\lambda - E_{\lambda,\infty})^2 \quad (\text{A.53})$$

Dividiert man durch  $(E_\lambda - E_{\lambda,\infty})$  und integriert zwischen den Grenzen  $t_0$  und  $t$  bzw.  $E_{\lambda,0}$  und  $E_\lambda$ , findet man:

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}}{E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}} \right) &= -z_1 \cdot (t - t_0) - z_2 \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}) dt \\ \boxed{\frac{\ln \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}}{E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}} \right)}{t - t_0} &= -z_1 - z_2 \frac{\int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,\infty}) dt}{t - t_0}} \end{aligned} \quad (\text{3.7})$$

Nach der numerischen Bestimmung des Integrals lassen sich die Werte  $z_1$  und  $z_2$  graphisch mit Gleichung 3.7 ermitteln. Aus den Werten  $z_1$  und  $z_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten aber nur zugänglich, wenn die Konzentrationen im eingestellten Gleichgewicht  $[A]_\infty$  und  $[B]_\infty$  bekannt sind. Da dies jedoch asymptotische Grenzwerte sind, wäre es günstiger eine Auswertung zu finden, in der diese Werte nicht notwendig bekannt sein müssen. Daher wird im folgenden ein Weg gezeigt, in dem alternativ die sauber



definierten Anfangskonzentrationen  $[A]_0$  und  $[B]_0$  verwendet werden können.

Aus der Gesamtbilanz

$$[A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty = [A]_0 + [B]_0$$

folgt:

$$[A]_\infty + [B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - [C]_\infty \quad (\text{A.54})$$

Mit dem Abstand vom Gleichgewicht zum Zeitpunkt  $t = 0$  und damit einhergehend einer Konzentration von  $[C] = 0$  wird aus Gleichung A.42

$$[C]_\infty = \Delta y_0 \quad (\text{A.55})$$

Aus den Gleichungen A.54 und A.55 wird dann folgender Zusammenhang erhalten:

$$[A]_\infty + [B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - \Delta y_0 \quad (\text{A.56})$$

Für die Absorption zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$ ) wird Gleichung A.48 zu

$$\Delta E = E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty} = Q_\lambda \cdot \Delta y_0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta y_0 = \frac{E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}}{Q_\lambda} \quad (\text{A.57})$$

einfügen von  $\Delta y_0$  in Gleichung A.56 ergibt dann

$$[A]_\infty + [B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - \frac{E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}}{Q_\lambda} \quad (\text{A.58})$$

Weiterhin folgt mit  $Q_\lambda = k_1/z_2$  aus Gleichung A.52:

$$[A]_\infty + [B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot \frac{z_2}{k_1} \quad (\text{A.59})$$

Nach Umstellen folgt:

$$k_1 \cdot ([A]_\infty + [B]_\infty) = k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) - (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot z_2 \quad (\text{A.60})$$

Durch Umstellen von A.51 nach  $z_1 - k_{-1}$  lässt sich dieser Term für  $k_1 ([A]_\infty + [B]_\infty)$  einfügen.

$$z_1 - k_{-1} = k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) - (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot z_2$$

Nach Umstellen resultiert dann schließlich die Gleichung 3.9.

$$\boxed{z_1 + z_2 \cdot (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) = k_1 ([A]_0 + [B]_0) + k_{-1}} \quad (\text{3.9})$$

Um  $k_1$  und  $k_{-1}$  aus  $z_1$  und  $z_2$  bestimmen zu können, müssen also verschiedene Messungen bei variierten Einwaagekonzentrationen durchgeführt werden. Aus einem Diagramm

$z_1 + z_2 \cdot (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty})$  versus der Anfangskonzentration  $([A]_0 + [B]_0)$  lassen sich dann die Konstanten  $k_1$  und  $k_{-1}$  ermitteln.

### A.4.3. Ermittlung der Stabilität von Aromatenkomplexen aus UV-vis-spektroskopischen Daten durch eine multiple lineare Regression ohne zusätzliche Bestimmung von Absorptionsanfangs- $E_{\lambda,\infty}$ und Absorptionsendwerten $E_{\lambda,0}$

Nach Einsetzen der Konzentrationen (A.37, A.38, A.39) in eine beliebige Differentialgleichung (z. B. A.36) wird folgende Gleichung erhalten.

$$\frac{d[X]}{dt} = \dot{X} = k_1 \cdot ([A]_0 - X) \cdot ([B]_0 - X) - k_{-1} \cdot X \quad (\text{A.61})$$

Nach Vereinfachen durch Ausmultiplizieren und anschließendem Zusammenfassen der Konstanten resultiert:

$$\dot{X} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 - k_1 \cdot [A]_0 \cdot X - k_1 [B]_0 \cdot X + k_1 \cdot X^2 - k_{-1} \cdot X \quad (\text{A.62})$$

$$\dot{X} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 - X \left( \underbrace{k_1 \cdot [A]_0 + k_1 \cdot [B]_0 + k_{-1}}_{\zeta_2} - k_1 \cdot X \right) \quad (\text{A.63})$$

Durch Substitution mit  $\zeta_2 = k_1 \cdot [A]_0 + k_1 \cdot [B]_0 + k_{-1}$  und Ausklammern resultiert in Kurzfassung folgende, die ablaufenden Reaktionen, beschreibende Gleichung.

$$\dot{X} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 - \zeta_2 \cdot X + k_1 \cdot X^2 \quad (\text{A.64})$$

Als den Konzentrationen proportionale Größe wird die Absorption im UV-vis-Bereich verwendet. Dafür muß das *Bouguer-Lambert-Beer'sche* Gesetz (Gleichung 1.2) einbezogen werden. Für die Reaktanden im betrachteten Reaktionsmodell  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$  gilt daher:

$$\Delta E_\lambda = E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = l \cdot [\epsilon_{\lambda,A} ([A] - [A]_0) + \epsilon_{\lambda,B} ([B] - [B]_0) + \epsilon_{\lambda,C} ([C] - [C]_0)] \quad (\text{A.65})$$

Nach Ersetzen der Änderung der Konzentrationen durch die Reaktionslaufzahl  $X$  wird A.65 zu:

$$\Delta E_\lambda = E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = l \cdot [\epsilon_{\lambda,A} \cdot (-X) + \epsilon_{\lambda,B} \cdot (-X) + \epsilon_{\lambda,C} \cdot (X)] \quad (\text{A.66})$$

$$\Delta E_\lambda = E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = l \cdot X \cdot (-\epsilon_{\lambda,A} - \epsilon_{\lambda,B} + \epsilon_{\lambda,C}) \quad (\text{A.67})$$

Nach Umstellung folgt für  $X$ :

$$X = \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{\underbrace{l \cdot (-\epsilon_{\lambda,A} - \epsilon_{\lambda,B} + \epsilon_{\lambda,C})}_{Q_\lambda}} \quad (\text{A.68})$$

welches nun in A.64 eingesetzt werden kann. Damit lässt sich die allgemeine Differentialgleichung formulieren.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} &= k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 - \zeta_2 \cdot \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} \right) + k_1 \cdot \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} \right)^2 \\ \frac{d}{dt} (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) &= k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot Q_\lambda - \zeta_2 \cdot (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) + \frac{k_1}{Q_\lambda} \cdot (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0})^2 \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

Nach Integration von Gleichung A.69 wird Gleichung A.70 erhalten, in welcher die Integrale numerisch bestimmt werden können. Nach dem anschließenden Lösen des resultierenden überbestimmten linearen Gleichungssystems können aus den Koeffizienten die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion bestimmt werden.

$$\begin{aligned} E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} &= k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot Q_\lambda \cdot (t - t_0) \\ &\quad - \zeta_2 \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) dt \\ &\quad + \frac{k_1}{Q_\lambda} \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0})^2 dt \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

Für die Berechnung von  $k_1$  und  $k_{-1}$  nach Gleichung A.70 wird in dieser Form immer noch der Wert  $E_{\lambda,0}$  benötigt. Wie bereits dargelegt, ist dieser Wert oftmals fehlerbehaftet und wirkt sich damit negativ auf die Berechnungen aus. Zur Vereinfachung werden dafür die Koeffizienten aus Gleichung A.70 durch  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  sowie  $\zeta_3$  substituiert.

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot Q_\lambda \\ \zeta_2 &= k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) + k_{-1} \\ \zeta_3 &= \frac{k_1}{Q_\lambda} \end{aligned}$$

Anschließend wird Gleichung A.70 in zwei Schritten umgeformt:

$$\begin{aligned} E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} &= \zeta_1 \cdot (t - t_0) - \zeta_2 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_2 \cdot E_{\lambda,0} \cdot (t - t_0) \\ &\quad + \zeta_3 \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t}^2 - 2 \cdot E_{\lambda,t} \cdot E_{\lambda,0} + E_{\lambda,0}^2) dt \end{aligned} \quad (\text{A.71})$$

sowie

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \zeta_1 \cdot (t - t_0) - \zeta_2 \cdot E_{\lambda,0} \cdot (t - t_0) + \zeta_3 \cdot E_{\lambda,0}^2 \cdot (t - t_0) - \zeta_2 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt - 2 \cdot \zeta_3 \cdot E_{\lambda,0} \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt \quad (\text{A.72})$$

Die Addition von  $E_{\lambda,0}$  führt dann zu folgender Gleichung in welcher die Absorption bei  $t = 0$  aus dem absoluten Glied des resultierenden linearen Gleichungssystems erhalten wird.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + (\zeta_1 - \zeta_2 E_{\lambda,0} + \zeta_3 E_{\lambda,0}^2) (t - t_0) - (\zeta_2 + 2\zeta_3 E_{\lambda,0}) \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt \quad (3.10)$$

Aus den Koeffizienten  $\zeta_1$  und  $\zeta_3$  lässt sich dann zunächst durch Umstellen nach  $Q_\lambda$  und anschließendem Gleichsetzen  $k_1$  ermitteln.

$$k_1 = \sqrt{\frac{\zeta_1 \cdot \zeta_3}{[A]_0 \cdot [B]_0}} \quad (3.14)$$

Durch Einsetzen in  $\zeta_2$  wird dann auch  $k_{-1}$  zugänglich.

$$k_{-1} = \zeta_2 - k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) \quad (3.15)$$

Eine wesentlich elegantere Möglichkeit ergibt sich aus einem Diagramm  $\zeta_2$  vs.  $([A] + [B])$ . Auf diesem Weg wird  $k_1$  als Anstieg und  $k_{-1}$  als Achsenabschnitt der resultierenden Gerade erhalten. Diese Variante ist von großem Vorteil, da sich einzelne qualitativ weniger gute Messungen nicht so stark bemerkbar machen. Die für diese Alternative nötigen Messungen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen sind durch die „stopped-flow“-Apparatur leicht zu realisieren.

### A.5. Eyring-Gleichung für Pseudogeschwindigkeitskonstanten

Wird eine Pseudogeschwindigkeitskonstante z. B.  $k'_i = k_i \cdot [MeOH]_0^2$  anstelle der eigentlichen Konstante in der Eyring-Gleichung verwendet, so muss die als Faktor enthaltene Lösungsmittelkonzentration berücksichtigt werden. Daher wird aus Gleichung 3.16 folgende modifizierte Gleichung erhalten.

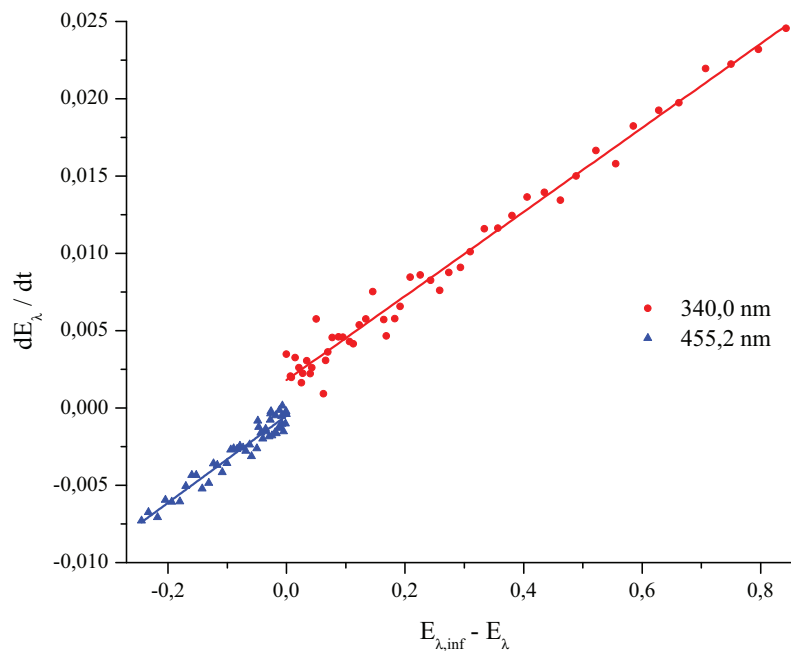
$$k'_i = k_i \cdot [MeOH]_0^2 = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_i^\# / R} \cdot [MeOH]_0^2 e^{-\Delta H_i^\# / RT} \quad (\text{A.73})$$

Durch Logarithmieren von  $[MeOH]_0^2$  kann dieselbe in den Entropietherm des Exponenten eingeführt werden, und man erhält die neue zur Verwendung der Pseudokonstante geeignete Eyring-Gleichung.

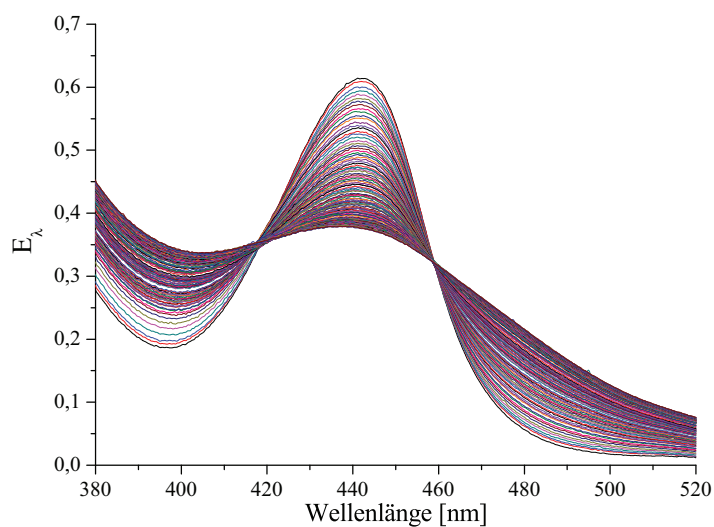
$$k'_i = k_i \cdot [MeOH]_0^2 = \frac{k_B T}{h} e^{\ln([MeOH]_0^2) \Delta S_i^\# / R} e^{-\Delta H_i^\# / RT} \quad (3.17)$$

## B. Ergänzende Abbildungen

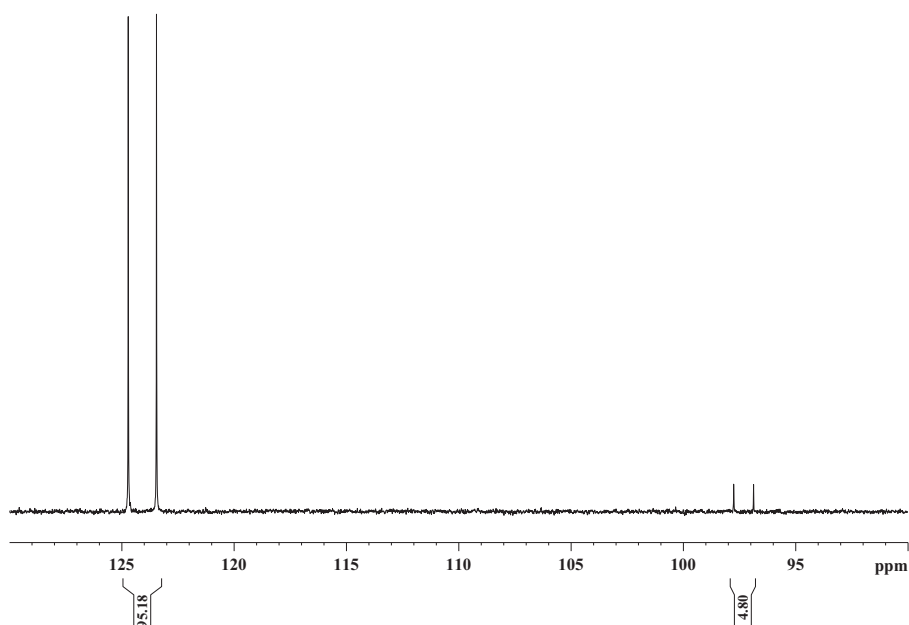
### Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 2



**Abbildung B.1:** Bestimmung der gesuchten Pseudogeschwindigkeitskonstanten ( $k'_1$ ) durch Auftragung des Differenzenquotienten ( $dE_{\lambda}/dt$ ) gegen  $E_{\lambda, \infty} - E_{\lambda, t}$  nach dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung für das Reaktionsspektrum in Abbildung 2.3. Aus den gemittelten Anstiegen ergibt sich  $k'_1 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Die Abweichungen vom eigentlich mit dem Wert „0“ zu erwartenden Achsenabschnitt resultieren aus dem jeweils nicht exakt bestimmbaren Grenzwert  $E_{\lambda, \infty}$ .



**Abbildung B.2:** Reaktionsspektrum für die stöchiometrische Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{DI-PAMP})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  ( $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol) in 15,0 ml Methanol unter Standardbedingungen, sowie einer Zykluszeit von 10 min.



**Abbildung B.3:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum einer teilhydrierten (6,2 min) Lösung von 0,01 mmol  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  in Methanol. Neben dem Solvenskomplex (95 %) liegen noch 5 % COD-Komplex vor.

## Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 3

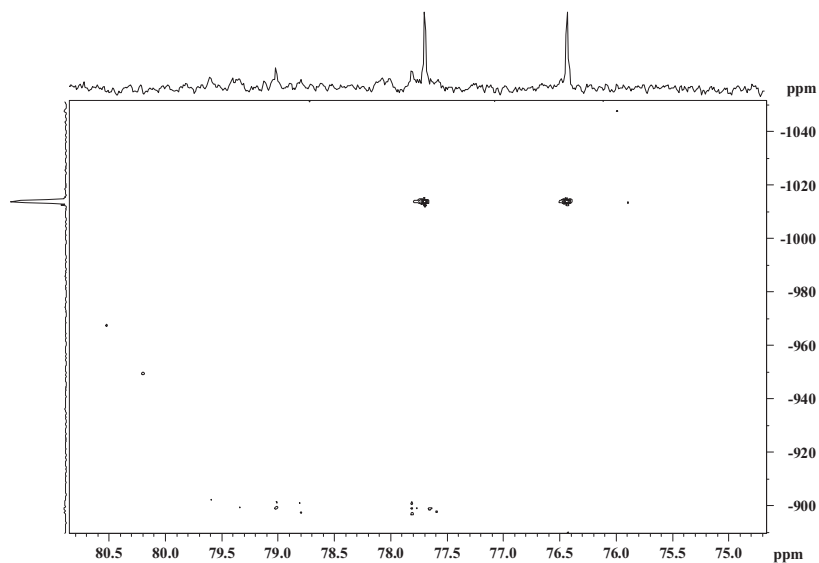


Abbildung B.4:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der in 0,7 ml deuteriertem Methanol aufgelösten Kristalle des  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$ .

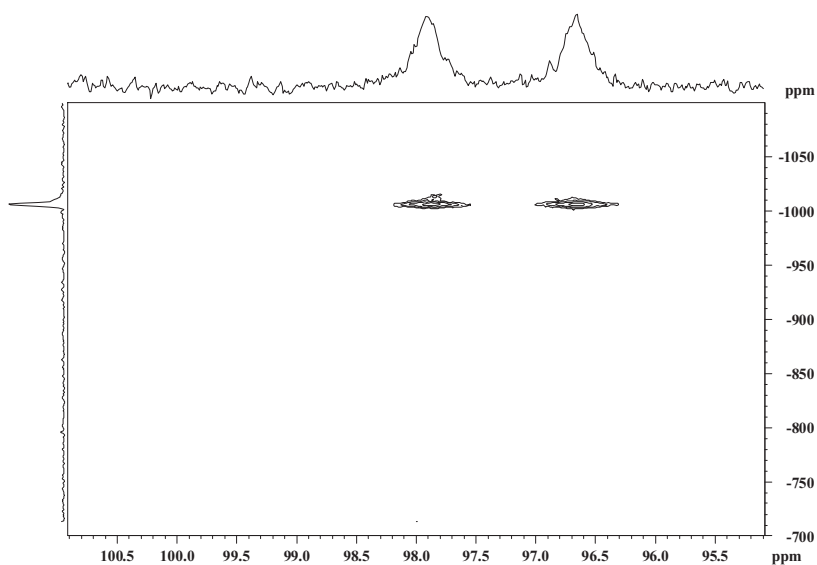


Abbildung B.5:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der in 0,7 ml deuteriertem Methanol aufgelösten Kristalle des  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Triton X-100})][\text{BF}_4]$ .



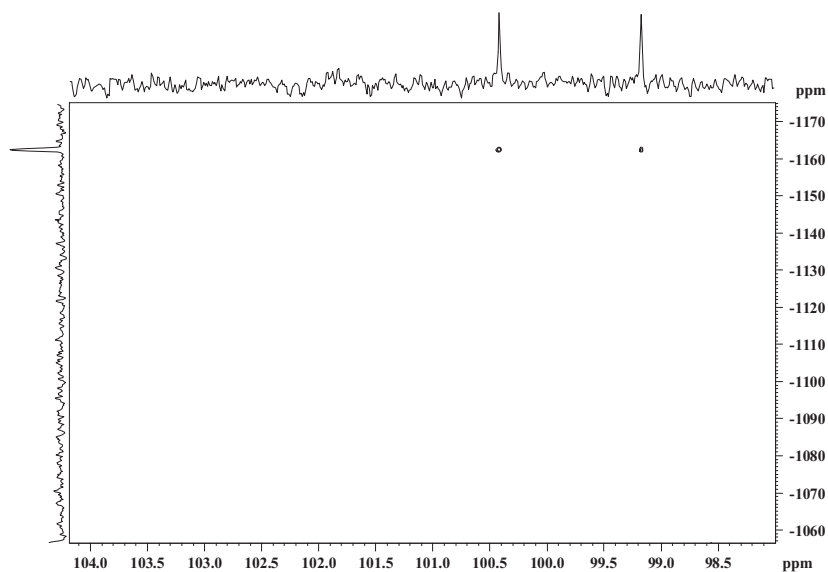


Abbildung B.6:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der in 0,7 ml deuteriertem Methanol aufgelösten Kristalle des  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})][\text{BF}_4]$ .

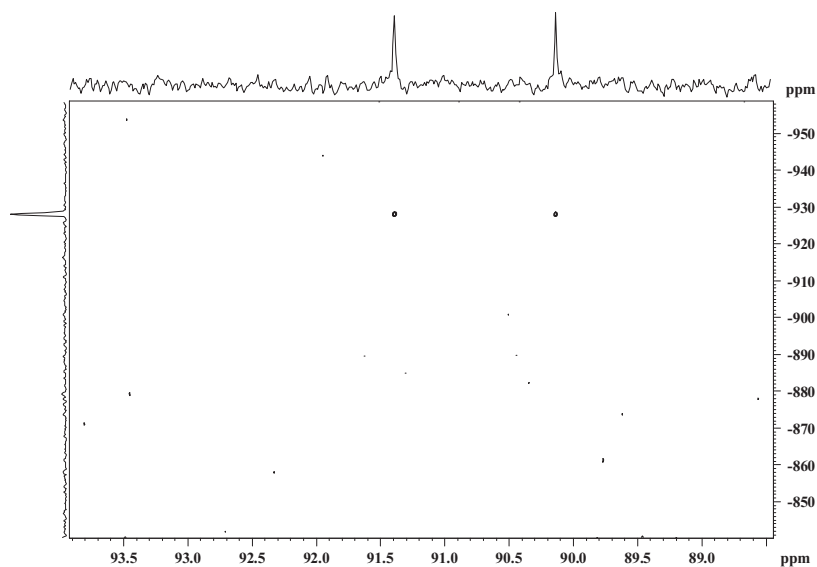
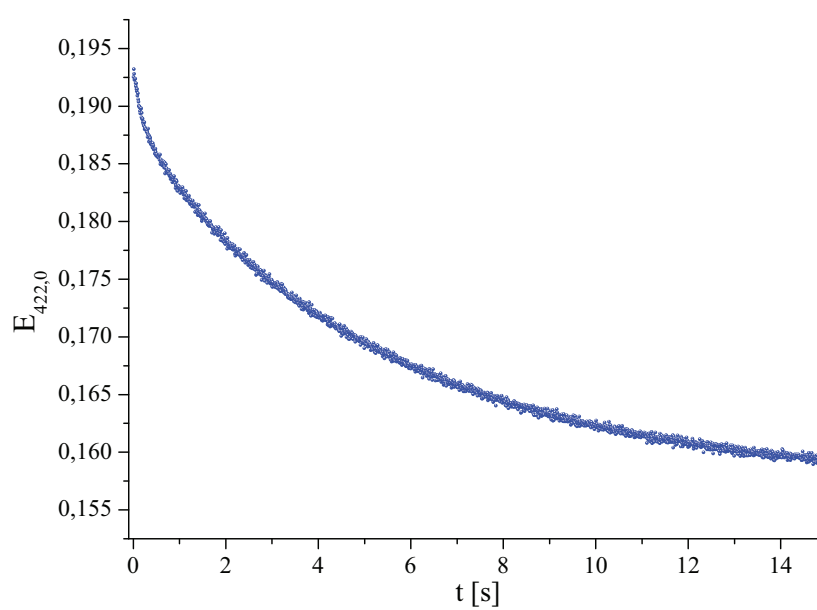


Abbildung B.7:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der in 0,7 ml deuteriertem Methanol aufgelösten Kristalle des  $[\text{Rh}((R,R)\text{-Et-DuPhos})(1,3,5\text{-Trimethyl-}\eta^6\text{-benzol})][\text{BF}_4]$ .



**Abbildung B.8:** Beispielhaft gemessener Absorptions-Zeit-Verlauf bei 422,0 nm für die Gleichgewichtseinstellung von  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2][\text{BF}_4]$  mit Benzol.

## Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 4

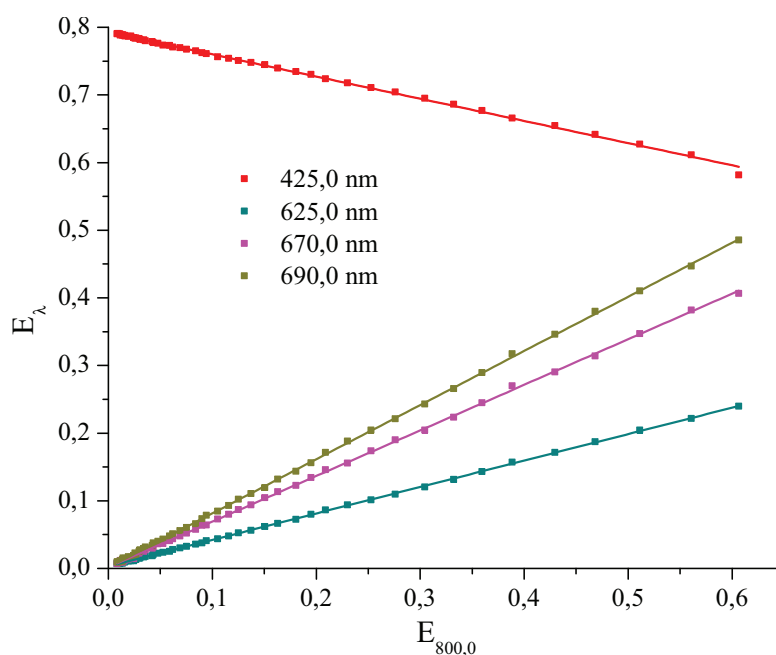


Abbildung B.9: Extinktionsdiagramm der Reaktion von **1-Zr** mit Ethylen für das Reaktionsspektrum in Abbildung 4.2 mit 800,0 nm als Referenzwellenlänge.

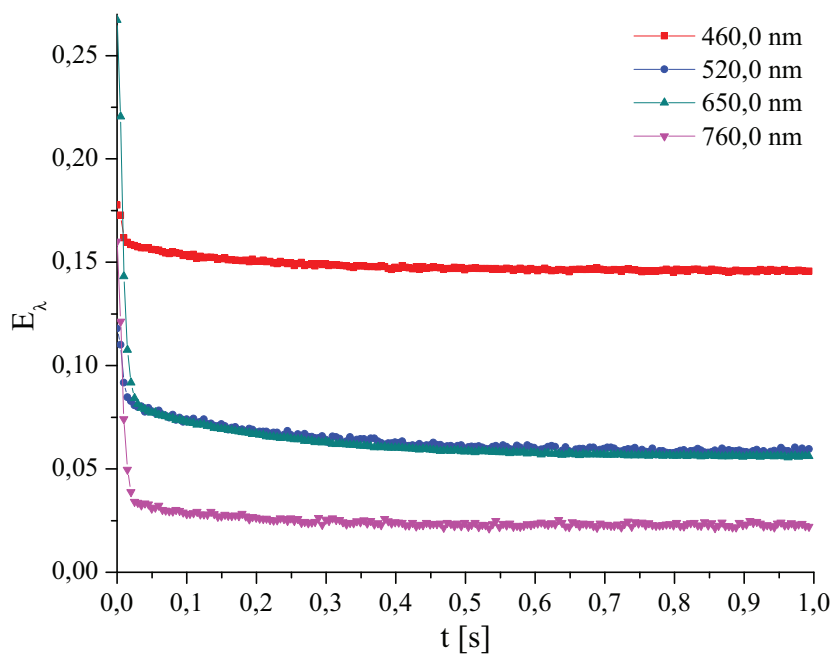
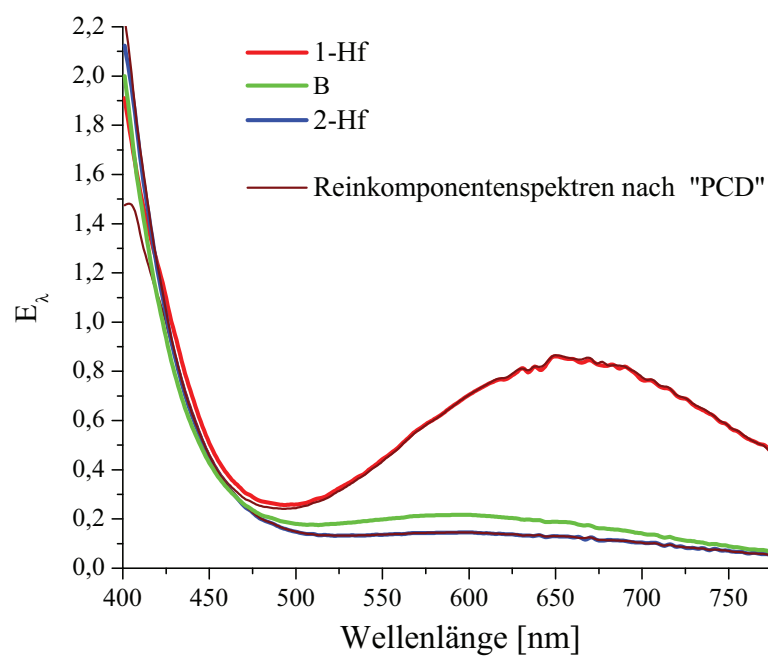
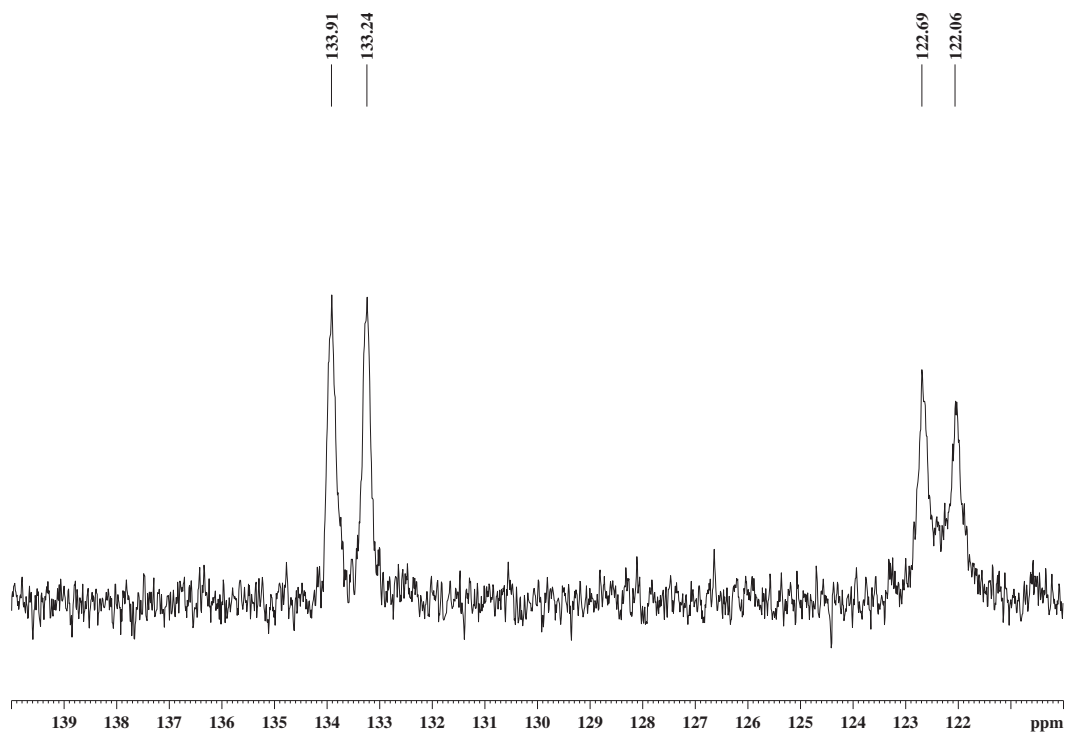


Abbildung B.10: Ausgewählte Absorbtionen  $E_\lambda(t)$  aus dem Reaktionsspektrum in Abbildung 4.5 für die Reaktion von **1-Hf** mit Ethylen.

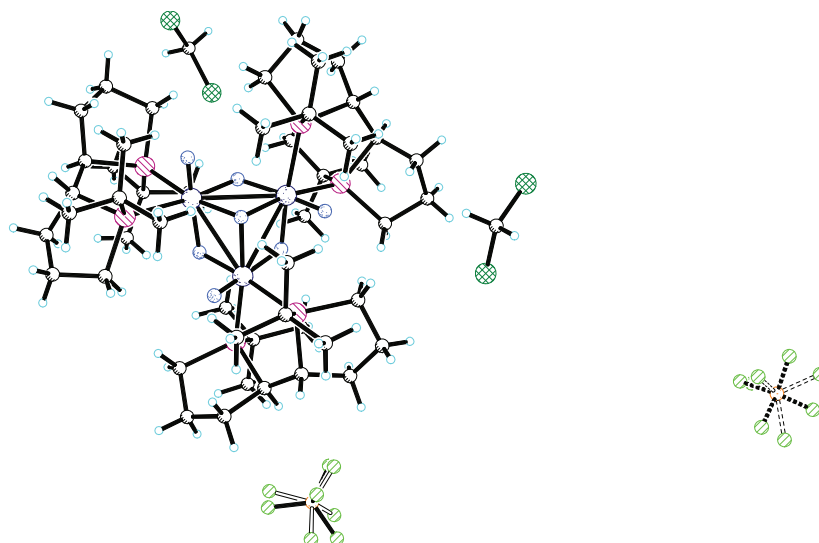


**Abbildung B.11:** Berechnete Reinkomponentenspektren für das Reaktionsspektrum in Abbildung 4.5. Die beiden Spezies **1-Hf** und **2-Hf** konnten separat vermessen werden. Daher ist ein Vergleich mit diesen dargestellt.

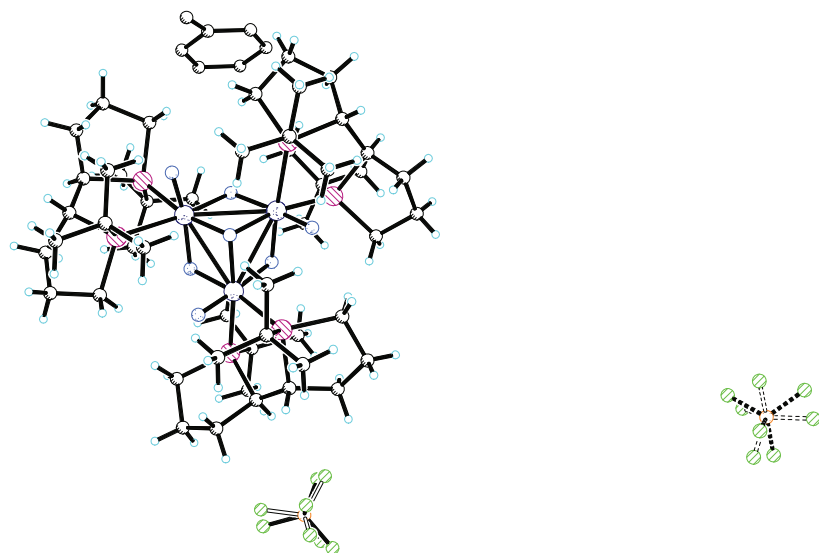
## Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 5



**Abbildung B.12:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum einer Lösung von 0,01 mmol  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$  (0.01 mmol) in 0,7 ml deuteriertem Methanol, aufgelöst und gemessen bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  (183 K).



**Abbildung B.13:** Aus Dichlormethan kristallierter Komplex  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ . Die Positionen der Hydride wurden mit Hilfe der Strukturdaten des in Methanol kristallisierten analogen Komplexes herangerechnet.



**Abbildung B.14:** Aus Toluol kristallierter Komplex  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$ . Die Positionen der Hydride wurden mit Hilfe der Strukturdaten des in Methanol kristallisierten analogen Komplexes herangerechnet.

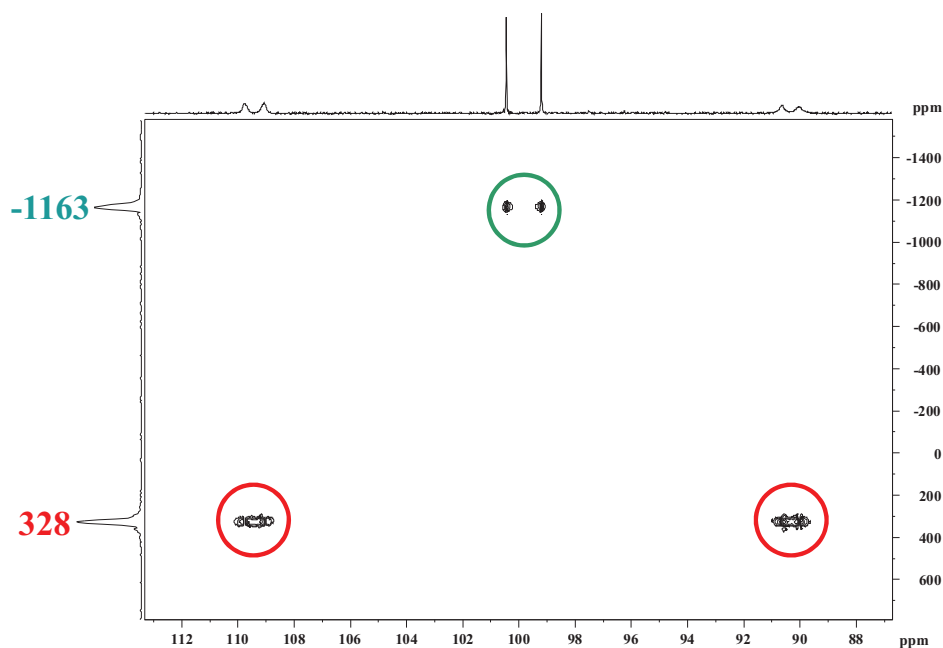


Abbildung B.15:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der in 0,7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgelösten Kristalle von  $\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  (0,01 mmol). Das zusätzliche Signal bei -1163 ppm resultiert aus dem in Kapitel 3 beschriebenen  $\eta^6$ -koordinierten Benzolkomplex für diesen Liganden.

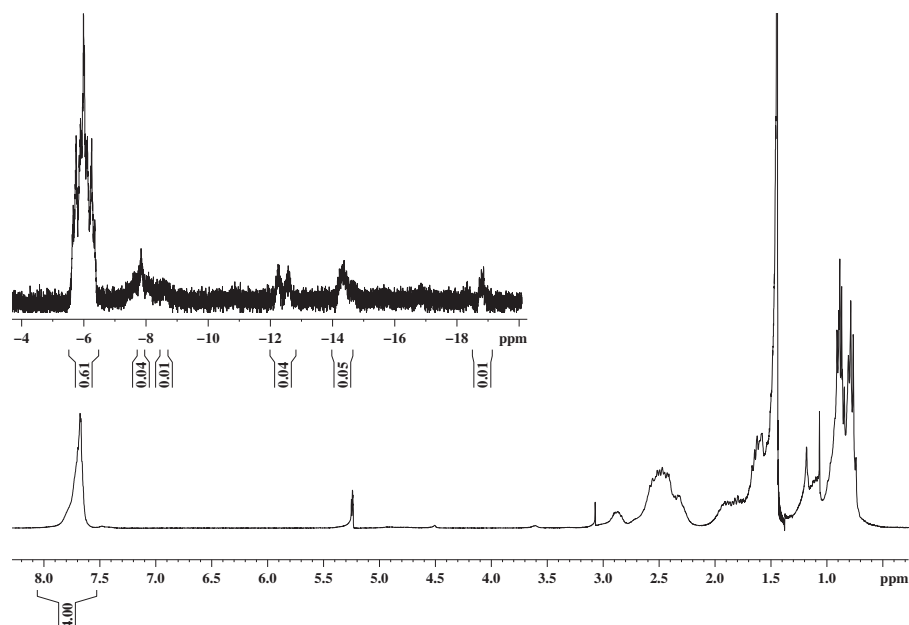
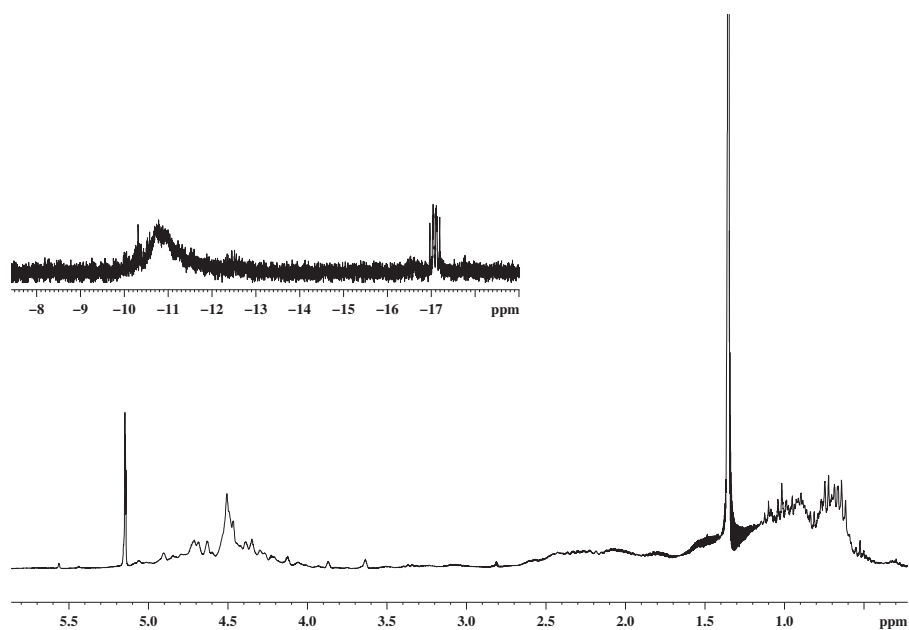
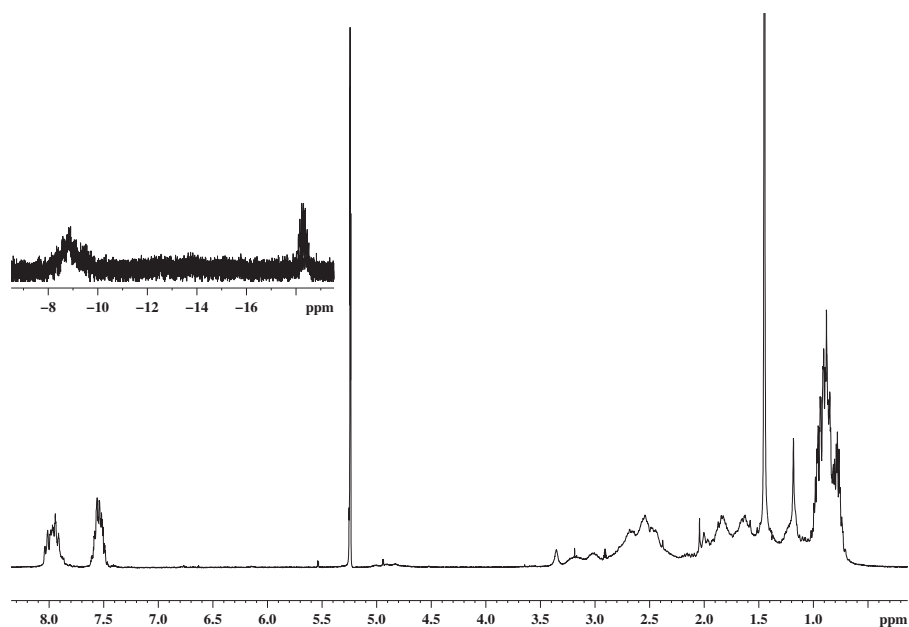


Abbildung B.16:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer Lösung von 0,01 mmol  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})\text{-(COD)}][\text{BF}_4]$  in 0,7 ml deuteriertem Dichlormethan unter einer Wasserstoffatmosphäre.

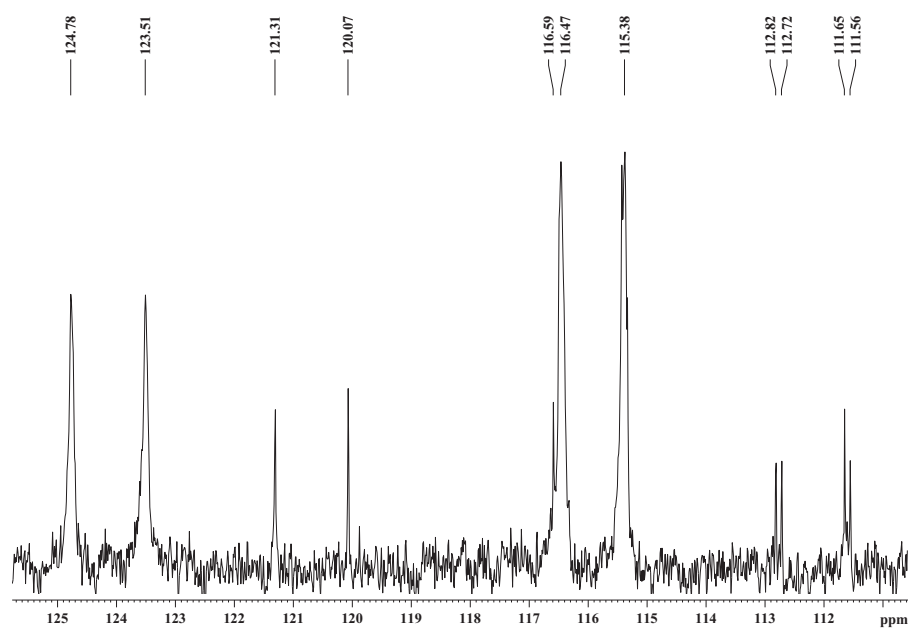


**Abbildung B.17:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer Lösung von  $0,01 \text{ mmol}$   $[\text{Rh}(\text{Et-Ferrotane})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  in  $0,7 \text{ ml}$  deuteriertem Dichlormethan unter einer Wasserstoffatmosphäre.

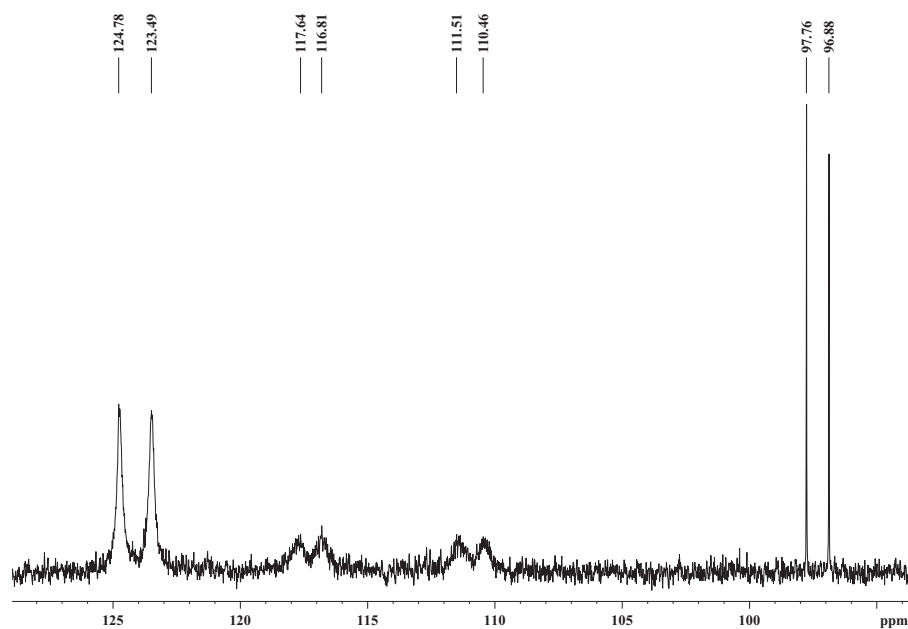


**Abbildung B.18:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer Lösung von  $0,01 \text{ mmol}$   $[\text{Rh}(\text{Et-Butiphan})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  in  $0,7 \text{ ml}$  deuteriertem Dichlormethan unter einer Wasserstoffatmosphäre.





**Abbildung B.19:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum nach der Hydrierung von 2,0 mmol  $\text{ItMe}_2$  mit dem Hydriddreikernkomplex  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$  ( $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$ ) unter Standardbedingungen. (Solvenskomplex bei  $\delta$  123,9 ppm).



**Abbildung B.20:**  $^{31}\text{P}$ -NMR einer teilhydrierten Lösung von 0,01 mmol  $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})][\text{BF}_4]$  mit 0,1 mmol  $\text{ItMe}_2$  unter Argon als Schutzgas.

## C. Experimenteller Teil

### C.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Daher sind alle Reaktionen und die sich anschließenden Untersuchungen unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff mit Hilfe der Schlenktechnik<sup>180, 181</sup> bzw. in einer Glove-Box (Argonatmosphäre) durchgeführt worden.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren unter Argon getrocknet und unter Rückfluss vor Gebrauch jeweils frisch destilliert.

### C.2. Analysenmethoden

#### C.2.1. UV-vis-Spektroskopie

Abhängig von der Dauer der zu untersuchenden Reaktionen standen zwei UV-vis-Spektrometer zur Verfügung. Für langsamere Reaktionen wurde ein Zweistrahlphotometer Lambda 19 von PerkinElmer verwendet. Dabei wurde anstelle der Meßküvette eine Lichtleiter-Einkopplung zu einer Tauchoptrode der Firma HELIMA (Suprasil; Schichtdicke 1,0 cm) verwendet. Durch einen integrierten Normschliff (NS 19) ist eine einfache Handhabung in üblichen thermostatierten Glasgefäßen unter anaeroben Bedingungen möglich.<sup>25, 62</sup>

Für sehr schnelle Reaktionen von unter 5 Minuten konnte auf ein Diodenarray MMS/100-1 mit CLD/F der Firma J&M zurückgegriffen werden. Durch eine 5 mV Trigger-Verbindung konnte das Diodenarray mit einer „stopped-flow“-Apparatur  $\mu$ SFM-20 des Unternehmens BioLogic gekoppelt werden. Dadurch war eine automatische Messung des Spektrometers nach dem Mischvorgang möglich. Die Totzeit, d. h. die Zeit welche die Lösungen für den Weg durch die Mischkammer bis zur Küvette brauchen, wurde automatisch berechnet und war abhängig vom Mischungsverhältnis im Bereich von 5-8 ms. Vor dem ersten Gebrauch wurde die Kombination der beiden Geräte anhand von bekannten Referenzmessungen zur Bildung von Eisenthiocyanat-Komplexen<sup>182, 183</sup> getestet.

#### C.2.2. NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs ARX-300 bzw. ARX-400 (Frequenz 300 bzw. 400 MHz, Magnetfeldstärke 9,4 T) vermessen. Zur Kalibrierung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale wurden jeweils die deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet, während für die Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard genutzt wurde.

$^{103}\text{Rh}$ -NMR-Verschiebungen wurden über  $^{31}\text{P}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-Messungen (unter konstanter Protonenentkopplung) bestimmt.<sup>184,185</sup> Jede Bestimmung wurde mindestens zweimal mit unterschiedlichen Rhodium-Frequenzoffsets und  $t_1$ -Inkrementen durchgeführt, um eine Faltung der Signale entlang  $F_1$  auszuschließen. Die Referenzfrequenz wurde für jede Probe individuell bestimmt.

Wenn nicht anders angegeben, sind die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

Die Auswertung und graphische Aufbereitung der Messdaten erfolgte mit der Software *Bruker NMR-TopSpin 1.3*.

### C.2.3. Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle von zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem STOE-IPDS mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>186</sup> und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97).<sup>187</sup>

Zur Darstellung wurde XP (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.) verwendet, Beobachungskriterium  $I > 2\sigma(I)$ . Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die theoretischen Positionen platziert und mit dem Reitermodell verfeinert. Eine Ausnahme bilden jedoch die  $\mu$ -verbrückenden Wasserstoffatome der in Methanol kristallisierten Hydriddreikernkomplexen des Typs  $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$ .

## C.3. Charakterisierung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie

Da einige Komplexe nur im Gemisch mit anderen Spezies auftraten (beispielsweise aromatenverbrücktes Dimer) war eine eindeutige Zuordnung im  $^1\text{H}$ -NMR nicht immer möglich. In solchen Fällen erfolgte keine weitere Charakterisierung.

#### **[Rh(Tangphos)(COD)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 5,6-5,4 (4H,m); 2,7-1,9 (10H,m); 1,7-0,9 (4H,m); 1,12-1,16 (18H,d).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 97,2 ( $J_{\text{Rh-P}} = 142,8$  Hz).

#### **[Rh(Me-DuPhos)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7,57-7,55 (4H,m); 2,56-2,15 (11H,m); 1,79-1,65 (2H,m); 1,57-1,44 (2H,m); 1,26-1,14 (6H,m); 0,87-0,75 (6H,m); Toluol: 6,88-6,83; 6,71-6,66; 6,26-6,23 (5H,m).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 99,1 ( $J_{\text{Rh-P}} = 201,8$  Hz).

#### **[Rh(Me-DuPhos)( $\eta^6$ -Benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7,61-7,58 (4H,m); 6,73 (6H,s); 2,66-2,17 (8H,m); 1,83-1,64 (2H,m); 1,63-1,45 (2H,m); 1,31-1,19 (6H,m); 0,89-0,78 (6H,m).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 99,8 ( $J_{\text{Rh-P}} = 201,4$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): -1162.

**[Rh(Et-DuPhos)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 3,73-3,72 (4H,m); 2,34-2,21 (2H,m); 2,08-1,96 (2H,m); 1,61-1,49 (8H,m); 1,45-1,34 (3H,m); 1,19-0,78 (20H,m); Toluol: 6,83-6,78; 6,68-6,65; 6,19-6,16 (5H,m).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 93,9 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 201,9$  Hz).

**[Rh(Et-DuPhos)(1,3,5-Trimethyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 90,8 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 204,3$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): -928.

**[Rh(Et-DuPhos)(Vinyl- $\eta^6$ -Benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 97,0 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 205,3$  Hz).

**[Rh(Me-DuPhos)(Amino- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 97,9 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 205,4$  Hz).

**[Rh(Tangphos)( $\eta^6$ -Benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 124,9 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 201,1$  Hz).

**[Rh(DIOP)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7,76-7,41 (25H,m); 3,57-3,51 (2H,m); 2,93-2,83 (2H,m); 2,45-2,36 (2H,m); 1,32-1,01 (9H,m).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 29,7 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 201,5$  Hz).

**[Rh(BINAP)( $\eta^6$ -Benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 42,5 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 203,4$  Hz).

**[Rh(BINAP)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 42,6 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 203,2$  Hz).

**[Rh(DPPE)( $\eta^6$ -Benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7,59-7,46 (20H,m); 6,30 (6H,s); 2,29-2,17 (4H,dd).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 77,1 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 204,5$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): -1014.

**[Rh(DPPE)(Methyl- $\eta^6$ -benzol)][BF<sub>4</sub>]**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 7,86-7,32 (40H,m); 6,38-6,17 (5H,m); 2,32-2,15 (4H,dd); 2,04-1,92 (4H,dd); 1,61 (3H,s).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 77,6 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 205,1$  Hz).

**{[Rh(Tangphos)H]<sub>3</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -H)}[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 2,7-2,5 (4H,m); 2,4-2,2 (4H,m); 1,9-1,6 (4H,m); 1,2-1,1 (9H,d); 1,1-1,0 (9H,d); 0,9-0,8 (2H,m).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 133,8 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 108$  Hz); 122,1 ( $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 105$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 510,5 ppm.

$\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 7,9-7,6 (4H,m); 3,8-3,6 (1H,m); 3,0-2,8 (1H,m); 2,7-2,1 (6H,m); 2,0-1,7 (2H,m); 1,7-1,3 (2H,m); 1,3-1,0 (9H,m); 0,8-0,6 (3H,dd).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm): 109,4 ( $J_{\text{Rh-P}} = 113$  Hz); 90,3 ( $J_{\text{Rh-P}} = 100$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 328 ppm.

## C.4. Kristallographische Daten

Tabelle C.1: Kristallographische Daten

Verbindung	[Rh(Tangphos) COD][BF <sub>4</sub> ]	[Rh(DPPE) ( $\eta^6$ -Benzol)][BF <sub>4</sub> ]	[Rh(Me-DuPhos) ( $\eta^6$ -Benzol)][BF <sub>4</sub> ]
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molmasse	584,25	694,23	574,17
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	18,240 (4)	13,275 (3)	8,272 (1)
b [Å]	8,036 (2)	15,364 (3)	10,610 (1)
c [Å]	19,188 (4)	14,831 (3)	28,451 (2)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	109,06 (3)	94,78 (3)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2658,3 (9)	3006,8 (11)	2496,9 (2)
d <sub>c</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,46	1,534	1,527
Z	4	4	4
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,801	0,73	0,85
F(000)	1216	1408	1176
Kristallgröße [mm]	0,50x0,35x0,30	0,45x0,40x0,35	0,4x0,2x0,2
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 $\Theta$ ) [°]	4,50–55,80	3,82–50,00	2,86–50,00
hkl-Bereich	-2,958333333	-15/15, 0/18, 0/17	-3
gemessene Reflexe	22973	5297	4391
unabhängige Reflexe	6252	5297	4391
beobachtete Reflexe	5793	3661	3419
verfeinerte Parameter	292	377	289
R1 (int)	0,061	0	0
R1 (2 $\sigma$ (I))	0,0355	0,054	0,0464
R1 (alle Daten)	0,0379	0,0669	0,0547
wR2 (alle Daten)	0,0983	0,141	0,1061
Güte der Anpassung S	1,026	0,894	0,998
Flack Parameter	-0,01 (3)	-	-0,03 (6)
Restelektronendichte max / min (e/Å <sup>3</sup> )	1,03/-0,96	1,19/-0,85	1,37/-1,37

Tabelle C.2: Fortsetzung

Verbindung	[Rh(Tangphos) ( $\eta^6$ -Benzol)] [BF <sub>4</sub> ] *0,5 MeOH	[Rh(BINAP) ( $\eta^6$ -Benzol)] [BF <sub>4</sub> ] *Benzol	[Rh(DPPE) (Methyl- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ] * 1,5 MeOH
Summenformel	C <sub>22,5</sub> H <sub>40</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>0,5</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>56</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>41,75</sub> H <sub>40</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molmasse	570,21	968,57	793,4
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
a [Å]	10,273 (1)	11,010 (1)	10,544 (1)
b [Å]	17,634 (1)	11,061 (1)	20,354 (1)
c [Å]	14,270 (1)	19,187 (1)	19,224 (1)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	96,22 (1)	104,36 (1)	105,27 (1)
$\gamma$ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2569,8 (1)	2263,7 (1)	3980,1 (3)
d <sub>c</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,474	1,421	1,324
Z	4	2	4
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,83	0,5	0,56
F(000)	1180	992	1626
Kristallgröße [mm]	0,30x0,27x0,20	0,40x0,40x0,17	0,4x0,3x0,2
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 $\Theta$ ) [°]	2,88–53,46	3,82–55,82	4,48–50,00
hkl-Bereich	-3	-3	-12/12, 0/24, 0/22
gemessene Reflexe	39603	39196	6971
unabhängige Reflexe	10865	10786	6971
beobachtete Reflexe	9504	9841	4094
verfeinerte Parameter	544	539	449
R1 (int)	0,0243	0,0224	0
R1 (2 $\sigma$ (I))	0,0343	0,0283	0,0307
R1 (alle Daten)	0,0396	0,0316	0,052
wR2 (alle Daten)	0,0841	0,0695	0,074
Güte der Anpassung S	1,041	0,973	0,665
Flack Parameter	-0,01 (3)	-0,02 (2)	
Restelektronendichte max/min (e/Å <sup>3</sup> )	0,80/-0,55	0,62/-0,62	0,68/-0,29

**Tabelle C.3:** Fortsetzung

Verbindung	[Rh(DIOP) (Methyl- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ]	[Rh(BINAP) (Methyl- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ]	[Rh(Et-DuPhos) (1,3,5-Trimethyl- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ]
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>51</sub> H <sub>40</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molmasse	776,33	904,49	672,35
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>
a [Å]	14,012 (1)	10,951 (2)	11,185 (1)
b [Å]	21,280 (1)	11,205 (2)	12,442 (1)
c [Å]	23,972 (1)	20,011 (4)	11,738 (1)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	104,39 (3)	104,07 (1)
$\gamma$ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	7147,7 (2)	2378,4 (8)	1584,5 (2)
d <sub>c</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,443	1,263	1,409
Z	8	2	2
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,621	0,474	0,683
F(000)	3168	924	700
Kristallgröße [mm]	0,40x0,32x0,15	0,3x0,2x0,2	0,4x0,4x0,3
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 $\Theta$ ) [°]	3,36–50,00	4,20–50,00	3,58–52,00
hkl-Bereich	-3	-13/12;-13/13;0/23	-3
gemessene Reflexe	92290	8327	22797
unabhängige Reflexe	12575	8327	6219
beobachtete Reflexe	9763	6161	5794
verfeinerte Parameter	835	544	352
R1 (int)	0,0502	0	0,0364
R1 (2 $\sigma$ (I))	0,0292	0,0351	0,0198
R1 (alle Daten)	0,0427	0,0462	0,022
wR2 (alle Daten)	0,0528	0,072	0,0464
Güte der Anpassung S	0,876	0,996	0,97
Flack Parameter	-0,03(2)	-0,05(3)	-0,04(2)
Restelektronendichte max/min (e/Å <sup>3</sup> )	0,592/-0,402	0,628/-0,337	0,478/-0,433



Tabelle C.4: Fortsetzung

Verbindung	[Rh(Me-DuPhos) (Amino- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ]	[Rh(Et-DuPhos) (Vinyl- $\eta^6$ -benzol)] [BF <sub>4</sub> ]	{[Rh(Tangphos)] <sub>2</sub> - { $\mu$ -{1(1-4 $\eta$ ):2(5-8 $\eta$ )} anthracen]} [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> *1,25 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>48,25</sub> H <sub>78,25</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Cl <sub>4,5</sub> P <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>
Molmasse	589,19	656,31	1321,2
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	I222
a [Å]	10,985 (2)	10,791 (3)	14,135 (3)
b [Å]	11,377 (2)	16,432 (4)	21,264 (4)
c [Å]	20,999 (4)	17,718 (5)	22,364 (5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2624,4 (9)	3141,7 (2)	6722 (2)
d <sub>c</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,491	1,388	1,306
Z	4	4	4
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,814	0,687	0,815
F(000)	1208	1360	2705
Kristallgröße [mm]	0,3x0,3x0,2	0,4x0,2x0,2	0,30x0,30x0,30
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 $\Theta$ ) [°]	3,88-50,00	4,42-45,00	3,40-51,00
hkl-Bereich	-2,923076923	-3	-17/17, 0/25, 0/25
gemessene Reflexe	15709	14289	6271
unabhängige Reflexe	4624	4098	6271
beobachtete Reflexe	4113	3493	4575
verfeinerte Parameter	298	342	321
R1 (int)	0,0515	0,0454	0
R1 (2 $\sigma$ (I))	0,0285	0,0388	0,0299
R1 (alle Daten)	0,0344	0,047	0,0403
wR2 (alle Daten)	0,0607	0,0908	0,0587
Güte der Anpassung S	0,952	1,016	0,896
Flack Parameter	-0,01(4)	-0,01(4)	-0,04(3)
Restelektronendichte max/min (e/Å <sup>3</sup> )	0,610/-0,331	0,813/-0,327	0,400/-0,262

**Tabelle C.5:** Kristallographische Daten der Hydriddreikernkomplexe mit dem Ligan-  
den Tangphos, kristallisiert aus Methanol (links), Dichlormethan (mitte)  
und Toluol (rechts)

Verbindung	{[Rh(Tangphos)H] <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -H) <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -H)}[BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>		
	*1 MeOH	*2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	*0,5 Toluol
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>103</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> P <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>107</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>8</sub> P <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>	C <sub>51,5</sub> H <sub>103</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> P <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>
Molmasse	1376,43	1518,27	1390,45
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	11,249 (1)	11,345 (1)	11,305 (1)
b [Å]	20,246 (1)	20,299 (1)	20,298 (1)
c [Å]	28,478 (1)	28,880 (1)	28,906 (1)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	6485,8 (2)	6650,9 (3)	6633,2 (2)
d <sub>c</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,41	1,516	1,392
Z	4	4	4
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,957	1,095	0,935
F(000)	2876	3156	2904
Kristallgröße [mm]	0,2x0,2x0,15	0,2x0,15x0,15	0,50x0,25x0,10
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2Θ) [°]	3,50–53,50	2,82–53,50	2,82–53,48
hkl-Bereich	-3	-3	-3,076923077
gemessene Reflexe	71877	101570	102604
unabhängige Reflexe	13762	14110	14063
beobachtete Reflexe	11697	11672	12183
verfeinerte Parameter	636	669	669
R1 (int)	0,0384	0,059	0,0407
R1 (2σ(I))	0,0355	0,0314	0,037
R1 (alle Daten)	0,0439	0,0401	0,0432
wR2 (alle Daten)	0,0837	0,0686	0,1044
Güte der Anpassung S	0,944	0,936	0,978
Flack Parameter	-0,02 (3)	-0,02 (2)	-0,03 (3)
Restelektronendichte max/min (e/Å <sup>3</sup> )	0,96/-0,70	0,96/-0,70	1,64/-0,56

**Tabelle C.6:** Kristallographische Daten des Hydriddreikernkomplexes mit dem Liganden Me-DuPhos

Verbindung	$\{[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}[\text{BF}_4]_2$ *2 Diethylether ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )
Summenformel	$\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{P}_6\text{Rh}_3$
Molmasse	1530,46
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$
a [Å]	11,249 (1)
b [Å]	20,246 (1)
c [Å]	28,478 (1)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	7256,7 (5)
$d_c$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,401
Z	4
m [mm <sup>-1</sup> ]	0,865
F(000)	3124
Kristallgröße [mm]	0,25x0,20x0,15
Temperatur [K]	200
Scan-Bereich ( $2\Theta$ ) [°]	3,36-50,00
hkl-Bereich	-16/16, 0/26, 0/27
gemessene Reflexe	12729
unabhängige Reflexe	12729
beobachtete Reflexe	5442
verfeinerte Parameter	743
R1 (int)	0
R1 ( $2\sigma(\text{I})$ )	0,0445
R1 (alle Daten)	0,0918
wR2 (alle Daten)	0,0756
Güte der Anpassung S	0,52
Flack Parameter	-0,02 (4)
Max./min Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0,76/-0,67

## D. Eigenständig verfasste Matlab<sup>®</sup>-Programme

### D.1. Auswertung von Titrationspektren durch Linearisierungen nach Benesi-Hildebrand, Scatchard sowie Scott

```
% -----  
% Routineprogramm zur Berechnung von Stabilitätskonstanten für  
% spektroskopische Messungen durch Linearisierungen  
% nach Benesi-Hildebrand; Scott und Scatchard.  
%  
% Christian Fischer  
% Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
% März 2010  
% -----  
function [] = linearisierung(Name_plus_Pfad,Anzahl_Dateien,  
    Startvolumen,Titrationsvolumen,  
    TitrantStart,Konzentration)  
% nötige Parameter:  
%   Name_plus_Pfad:Ordner\DateiXXX.*  
%   Anzahl_Dateien  
%   Startvolumen: Volumen des Lösungsmittels [ml]  
%   Titrationsvolumen: pro Schritt [ml]  
%   TitrantStart: bereits vorhandener Titrant [ml]; wenn nicht dann "0"  
%   Konzentration: molare Konzentration des Titranten (Bsp: Benzol=11,266)  
  
#####  
% Hier beginnt die Rechnung  
#####  
  
DSP = true; % Werden Dateien des Photometers Lambda 19 (*.dsp) verwendet?  
% DSP = false; %dann X0;Xend;Xstep und Yend  
  
if DSP  
    Trenner1 = 'nm';  
    Trenner2 = '#DATA';  
  
    fid = fopen([Name_plus_Pfad '001.dsp']);  
    while 1
```

```

        tline = fgetl(fid);
        if strcmp(tline,Trenner1), break, end
    end
    X0 = str2num(fgetl(fid));
    Xend = str2num(fgetl(fid));
    Xstep = str2num(fgetl(fid));
    Yend = str2num(fgetl(fid));
    fclose(fid);

    disp(sprintf('Anfang Lambda: %i',X0));
    disp(sprintf('Ende Lambda: %i',Xend));
    disp(sprintf('Abstand: %f',Xstep));
    disp(sprintf('Anzahl: %i',Yend));

    for i=1:Anzahl_Dateien
        if i<10
            fid = fopen([Name_plus_Pfad '00' num2str(i) '.dsp']);
        elseif i<100
            fid = fopen([Name_plus_Pfad '0' num2str(i) '.dsp']);
        else
            fid = fopen([Name_plus_Pfad '' num2str(i) '.dsp']);
        end
        while 1
            tline = fgetl(fid);
            if strcmp(tline,Trenner2), break, end
        end
        temp = fscanf(fid,'%f',[1 inf]);
        %Kompensation
        temp1 = temp /
            (Startvolumen/(Startvolumen+TitrantStart+Titrationsvolumen*i));

        A(i,:) = temp;
        A_kompensiert(i,:) = temp1;
        fclose(fid);
    end
else
    %#####
    % Ansonsten müsste hier die Absorbtionsmatrix eingelesen werden.
    %#####
end

X = X0:Xstep:Xend;

A = A(:,1:Yend);
A_kompensiert = A_kompensiert(:,1:Yend);
A = A-min(min(A));
A_kompensiert = A_kompensiert-min(min(A_kompensiert));

```

```
X = X(1:Yend);
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Spektrenoriginal.txt'], [X;A] ',','');
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Spektrenkompensiert.txt'], [X;A_kompensiert] ',','');
subplot(2,1,1); plot(X,A)
title('Originalspektren')
subplot(2,1,2); plot(X,A_kompensiert)
title('kompensierte Spektren')

nmStart = input('neuer Wellenlängenbereich - Anfang:');
nmEnd = input('neuer Wellenlängenbereich - Ende:');
X = nmStart:Xstep:nmEnd;
Ystart = ((nmStart-X0)/Xstep)+1;
Yend = Yend-((Xend-nmEnd)*(1/Xstep));
A = A(:,Ystart:Yend);
A_kompensiert = A_kompensiert(:,Ystart:Yend);

figure;
subplot(2,1,1); plot(X,A)
title('Originalspektren'); xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Absorbtion');
subplot(2,1,2); plot(X,A_kompensiert)
title('kompensierte Spektren'); xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Absorbtion');

nmI = input('Linearisierung-Beispiel-Wellenlänge I:');
nmII = input('Linearisierung-Beispiel-Wellenlänge II:');
nmIII = input('Linearisierung-Beispiel-Wellenlänge III:');
XI = ((nmI-nmStart)/Xstep)+1;
XII = ((nmII-nmStart)/Xstep)+1;
XIII = ((nmIII-nmStart)/Xstep)+1;

Aout = [X;A];
A_kompensiertout=[X;A_kompensiert];
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Bereichoriginal.txt'],Aout',','');
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Bereichkompensiert.txt'],A_kompensiertout',','');

Daten = A_kompensiert';
% Erstellung Matrix - delta A
for j=1:(size(Daten,2))
    tempdeltaA = Daten(:,j)-Daten(:,1);
    tempdeltaArezi = 1./tempdeltaA;
    deltaA(j,:) = tempdeltaA;
    deltaArezi(j,:) = tempdeltaArezi;
end

%Erstellung Konzentrationsvektor
Conc = zeros((size(Daten,2)-1),1);
Concrezi = zeros((size(Daten,2)-1),1);
for j=1:(size(Daten,2))
```

```

    tempconc = ((Titrationsvolumen+TitrantStart)*j*Konzentration) /
        (TitrantStart+Titrationsvolumen*j + Startvolumen);
    tempconcrezi = 1/tempconc;
    Conc(j,1) = tempconc(1,1);
    Concrezi(j,1) = tempconcrezi(1,1);
end

%Benesi-Hildebrand-Gleichung (1/deltaA gegen 1/[Benzol])
% Konstantenberechnungen
BH = zeros((size(deltaArezi,2)),2);
BHtrans = BH';
for j=2:(size(deltaArezi,2))
    tempBH = robustfit(Concrezi(1:end-1,1),deltaArezi(2:end,j));
    BH(j,:) = tempBH;
end
%BH = BHtrans';
KBH = BH(:,1) ./ BH(:,2);
KBHmen = mean(KBH(2:end,:));

% Geradengleichungen
BHLin_I = Concrezi(1:end-1,1)*BH(XI,2)+BH(XI,1);
BHLin_II = Concrezi(1:end-1,1)*BH(XII,2)+BH(XII,1);
BHLin_III = Concrezi(1:end-1,1)*BH(XIII,2)+BH(XIII,1);

figure;
subplot(2,3,1); plot(Concrezi(1:end-1,1),deltaArezi(2:end,XI),'cp:',
    Concrezi(1:end-1,1),BHLin_I,'k');
title(['BH-Linearisierung für ',int2str(nmI),'nm'],'Color','k');
ylabel('d/deltaA'); xlabel('1/cLigand [l/mol]');
subplot(2,3,2); plot(Concrezi(1:end-1,1),deltaArezi(2:end,XII),'mp:',
    Concrezi(1:end-1,1),BHLin_II,'k');
title(['BH-Linearisierung für ',int2str(nmII),'nm'],'Color','k');
ylabel('d/deltaA'); xlabel('1/cLigand [l/mol]');
subplot(2,3,3); plot(Concrezi(1:end-1,1),deltaArezi(2:end,XIII),'bp:',
    Concrezi(1:end-1,1),BHLin_III,'k');
title(['BH-Linearisierung für ',int2str(nmIII),'nm'],'Color','k');
ylabel('d/deltaA'); xlabel('1/cLigand [l/mol]');
subplot(2,3,4:6); plot(X,KBH,'*', 'MarkerSize',2)
title(['berechnete Gleichgewichtskonstanten -
Mittelwert: ',num2str(KBHmen),'l/mol']);
xlabel('Absorbtion'); ylabel('K [l/mol]');

% Ausgabe der ausgewählten Geraden mit Originaldaten und Ausgleichsgerade
% im Modus: X,Daten,Fit;Daten,Fit;Daten,Fit
BHGeraden = [Concrezi(1:end-1,1),deltaArezi(2:end,XI),BHLin_I,
    deltaArezi(2:end,XII),BHLin_II,deltaArezi(2:end,XIII),BHLin_III];
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'BH-Geradenfür',int2str(nmI),'nm_und',int2str(nmII),
    'nm_und',int2str(nmI),'nm.txt'],BHGeraden,',');

```

```
%Scott Equation ( [Benzol]/deltaA gegen [Benzol])
%Benzol/delta A und Fit
for j=1:(size(deltaA,2))
    tempConcdeltaA = Conc(1:(size(Conc,1)-1),1)./deltaA(2:end,j);
    ConcdeltaA(:,j) = tempConcdeltaA;
    tempScott = robustfit(Conc(2:end,1),tempConcdeltaA);
    Scott(:,j) = tempScott;
end

KScott = Scott(2,:)./Scott(1,:);
KScottmed = median(KScott);
% Geradengleichungen
ScottLin_I = Conc(2:end,1)*Scott(2,XI)+Scott(1,XI);
ScottLin_II = Conc(2:end,1)*Scott(2,XII)+Scott(1,XII);
ScottLin_III = Conc(2:end,1)*Scott(2,XIII)+Scott(1,XIII);

figure;
subplot(2,3,1); plot(Conc(2:end,1),ConcdeltaA(:,XI),'cp:',
    Conc(2:end,1),ScottLin_I,'k');
title(['Scott-Linearisierung für ',int2str(nmI),'nm'],'Color','k');
ylabel('d*cLigand/deltaA'); xlabel('cLigand [mol/l]');
subplot(2,3,2); plot(Conc(2:end,1),ConcdeltaA(:,XII),'mp:',
    Conc(2:end,1),ScottLin_II,'k');
title(['Scott-Linearisierung für ',int2str(nmII),'nm'],'Color','k');
ylabel('d*cLigand/deltaA'); xlabel('cLigand [mol/l]');
subplot(2,3,3); plot(Conc(2:end,1),ConcdeltaA(:,XIII),'bp:',
    Conc(2:end,1),ScottLin_III,'k')
title(['Scott-Linearisierung für ',int2str(nmIII),'nm'],'Color','k');
ylabel('d*cLigand/deltaA'); xlabel('cLigand [mol/l]');
subplot(2,3,4:6); plot(X,KScott,'*', 'MarkerSize',2)
title(['berechnete Gleichgewichtskonstanten-Mittelwert: ',
    num2str(KScottmed),'l/mol']);
xlabel('Absorbtion'); ylabel('K [l/mol]');

% Ausgabe der ausgewählten Geraden mit Originaldaten und Ausgleichsgerade
% im Modus: X,Daten,Fit;Daten,Fit;Daten,Fit
ScottGeraden = [Conc(2:end,1),ConcdeltaA(:,XI),ScottLin_I,
    ConcdeltaA(:,XII),ScottLin_II,
    ConcdeltaA(:,XIII),ScottLin_III,];
dlmwrite([Name_plus_Pfad
    'Scott-Geradenfür',int2str(nmI),'nm_und',int2str(nmII),
    'nm_und',int2str(nmI),'nm.txt'],ScottGeraden,',');

%Scatchard Equation (deltaA/[Benzol] gegen deltaA)
```



```
%deltaA / Benzol und Fit
% k = 1:(size(deltaA,2));
% tempdeltaAConc(:,k) = deltaA(:,k)./Conc(:,1);
for j=1:(size(deltaA,2))
    tempdeltaAConc = deltaA(2:end,j)./Conc(1:(end-1),1);
    deltaAConc(:,j) = tempdeltaAConc;
    tempScatchard = robustfit(deltaA(2:end,j),tempdeltaAConc);
    Scatchard(:,j) = tempScatchard.*(-1);
end
KScatchard = (Scatchard(2,:))';
KScatchardmed = median(KScatchard);
% Geradengleichungen
ScatchardLin_I = -1*Scatchard(2,XI)*deltaA(2:end,XI)-Scatchard(1,XI);
ScatchardLin_II = -1*Scatchard(2,XII)*deltaA(2:end,XII)-Scatchard(1,XII);
ScatchardLin_III = -1*Scatchard(2,XIII)*deltaA(2:end,XIII)-Scatchard(1,XIII);

figure;
subplot(2,3,1); plot(deltaA(2:end,XI),deltaAConc(:,XI),'cp:',
    deltaA(2:end,XI),ScatchardLin_I,'k');
title(['Scatchard-Linearisierung für ',int2str(nmI),'nm'],'Color','k');
ylabel('deltaA/d*cLigand'); xlabel('deltaA/d');
subplot(2,3,2); plot(deltaA(2:end,XII),deltaAConc(:,XII),'mp:',
    deltaA(2:end,XII),ScatchardLin_II,'k');
title(['Scatchard-Linearisierung für ',int2str(nmII),'nm'],'Color','k');
ylabel('deltaA/d*cLigand'); xlabel('deltaA/d');
subplot(2,3,3); plot(deltaA(2:end,XIII),deltaAConc(:,XIII),'bp:',
    deltaA(2:end,XIII),ScatchardLin_III,'k');
title(['Scatchard-Linearisierung für ',int2str(nmIII),'nm'],'Color','k');
ylabel('deltaA/d*cLigand'); xlabel('deltaA/d');
subplot(2,3,4:6); plot(X,KScatchard,'*', 'MarkerSize',2)
title(['berechnete Gleichgewichtskonstanten - Mittelwert:
    ',num2str(KScatchardmed),'l/mol']);
xlabel('Absorbtion'); ylabel('K [l/mol]');

% Ausgabe der ausgewählten Geraden mit Originaldaten und Ausgleichsgerade
% im Modus: X,Daten,Fit;X,Daten,Fit;X,Daten,Fit
ScatchardGeraden = [deltaA(2:end,XI),deltaAConc(:,XI),ScatchardLin_I,
    deltaA(2:end,XII),deltaAConc(:,XII),ScatchardLin_II,
    deltaA(2:end,XIII),deltaAConc(:,XIII),ScatchardLin_III];
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Scatchard-Geradenfür',int2str(nmI),'nm_und',
    int2str(nmII),'nm_und',int2str(nmI),'nm.txt'],ScatchardGeraden,',');

Konstanten(:,1) = X;
Konstanten(:,2) = KBH;
Konstanten(:,3) = KScott;
Konstanten(:,4) = KScatchard;
dlmwrite([Name_plus_Pfad 'Konstanten.txt'],Konstanten,',')
```

## D.2. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k'_{-1}$ der reversiblen Bildung von C aus A und B nach Gleichung 3.10

```
% -----  
% Routineprogramm zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  
% k1 und k-1 (hier k2) einer Reaktion A + B <> C  
%  
% Christian Fischer  
% Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
% März 2010  
% -----  
  
clear all; close all; clc; cd ..  
% Name des zu bearbeitenden Dokumentes  
% benötigte Inhalte:  
% gemessene Absorptionen: Matrix A  
% Konzentration: conc0=[A;B;C]  
% Zeitvektor  
  
Speichername = 'tanne10010501';  
load (Speichername)  
% load 'FormIntSim_test'  
cd For'male Integration\  
data = [T,A];  
c0 = conc0;  
h = T(2,1); cA0 = c0(1,:); cB0 = c0(2,:);  
nm = X';  
% hier können vier Beispielwellenlängen für die graphische Ausgabe gewählt werden:  
nmI = 1; nmII = 20; nmIII = 30; nmIV = 40;  
% cd For'male Integration'  
clear ResidualKonz Residual Rest SumofSquares SumofSquaresKonz Ecalc Ctemp i k  
clear Residuals SumofSquares  
% Die Rechnung beginnt:  
% #####  
tmperg = zeros((size(data,2)-1),5);  
for j=2:(size(data,2))  
    E0(:,j-1) = data(1,j);  
    Ergebnis = zeros(size(data,1),4);  
    Ergebnis(:,1) = 1;  
    Ergebnis(:,2) = data(:,1)-data(1,1);  
    E = data(:,j);  
    Eq = E.^2;  
    tmpIntE = intE(h,E);  
    Ergebnis(:,3) = -(sumintE(tmpIntE));  
    tmpIntEq = intE(h,Eq);  
    Ergebnis(:,4) = sumintE(tmpIntEq);
```

```

Ergebnis = Ergebnis(1:size(Ergebnis,1)-3,:);

%Lösen des resultierenden überbestimmten Gleichungssystem durch
%Backslash-Operator; Matrix Ergebnis\Vektor tmpE(Et-E0)
koef(:,j-1) = Ergebnis \ E(1:size(Ergebnis,1),:);
temp_r = E(1:size(Ergebnis,1),:)-Ergebnis*koef(:,j-1);
temp_ssq = temp_r'*temp_r;
Residuals(:,j-1) = temp_r;
SumofSquares(:,j-1) = temp_ssq;
kappa(j-1,:) = KoeffohneStart(koef(:,j-1));
tmperg(j-1,:) = vkoef_AundBzuCohneE0(kappa(j-1,:),cA0,cB0);
end
cd ..
IntegralohneE0 = tmperg;
dlmwrite([Speichername '_f2.txt'],kappa(:,2),' ');
% #####
% mit den ermittelten Werten k1,k-1 und Q wird ein Differentialgleichungssystem
% zur Überprüfung der Berechnung gelöst
cd ODE-Solver
for i=1:size(IntegralohneE0,1)
    k = [abs(IntegralohneE0(i,1));abs(IntegralohneE0(i,2))];
    c0 = [cA0;cB0;0];
    [t,Ctemp]=ode45('ode_AundBzuC',T,c0,[],k);
    Ecalc(:,i) = (Ctemp(:,1)-Ctemp(1,1))*IntegralohneE0(i,5)+koef(1,i);
end
cd ..
% #####

Rest = A-Ecalc;
k1IntegrationohneE0 = median(abs(IntegralohneE0(:,1)));
k2IntegrationohneE0 = median(abs(IntegralohneE0(:,2)));
KIntegrationohneE0 = median(abs(IntegralohneE0(:,3)));
Stdrdabweichung = std(IntegralohneE0);
disp(sprintf('Hinreaktion k1: %i',k1IntegrationohneE0));
disp(sprintf('Standardabweichung k1: %i',Stdrdabweichung(:,1)));
disp(sprintf('Rückreaktion k-1: %i',k2IntegrationohneE0));
disp(sprintf('Standardabweichung k-1: %i',Stdrdabweichung(:,2)));
disp(sprintf('Stabilitätskonstante: %i',KIntegrationohneE0));
disp(sprintf('Standardabweichung K: %i',Stdrdabweichung(:,3)));
figure;
subplot(2,2,1); plot(nm,A');
title('Originaldaten')
xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Absorbtion');
subplot(2,2,2); plot(nm,Residuals);
title('Residuals für das Lösen des überbestimmten GS');
xlabel('Wellenlänge [nm]');
subplot(2,2,3); plot(nm,Ecalc);
title('rückgerechnetes Spektrum');

```

```

xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Absorbtion');
subplot(2,2,4); plot(nm,A-Ecalc);
title('Differenz von Absorptionsmatrix und berechneter Matrix');
xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Residuum');

figure;
subplot(2,2,1); plot(nm,IntegralohneEO(:,1),'-r');
title('k1'); xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('k1 [l/mol*s]');
subplot(2,2,2); plot(nm,IntegralohneEO(:,2),'-r');
title('k-1'); xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('k-1 [1/s]');
subplot(2,2,3); plot(nm,IntegralohneEO(:,3),'-r');
title('K Aromatenkomplex'); xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('K [l/mol]');
subplot(2,2,4); plot(nm,IntegralohneEO(:,5));
title('Summe der Extinktionskoeffizienten');
xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Absorbtion [l/mol*cm]');

figure;
subplot(2,2,1); plot(T,A(:,nmI),'r',T,Ecalc(:,nmI),'b','linewidth',2);
title(['Absorbtion bei ',int2str(nm(1,nmI)),'nm'],'Color','k');
xlabel('T [sec]'); ylabel('Absorbtion'); legend('Daten','Fit');
subplot(2,2,2); plot(T,A(:,nmII),'r',T,Ecalc(:,nmII),'b','linewidth',2);
title(['Absorbtion bei ',int2str(nm(1,nmII)),'nm'],'Color','k');
xlabel('T [sec]'); ylabel('Absorbtion'); legend('Daten','Fit');
subplot(2,2,3); plot(T,A(:,nmIII),'r',T,Ecalc(:,nmIII),'b','linewidth',2);
title(['Absorbtion bei ',int2str(nm(1,nmIII)),'nm'],'Color','k');
xlabel('T [sec]'); ylabel('Absorbtion'); legend('Daten','Fit');
subplot(2,2,4); plot(T,A(:,nmIV),'r',T,Ecalc(:,nmIV),'b','linewidth',2);
title(['Absorbtion bei ',int2str(nm(1,nmIV)),'nm'],'Color','k');
xlabel('T [sec]'); ylabel('Absorbtion'); legend('Daten','Fit');

% figure; plot(X,koef(1,:),'r','linewidth',2)
clear tmpE tmpEq tmpIntE tmpIntEq tmpErg Ergebnis h j
clear data temp_r temp_ssq c0 Ctemp koef kappa i nmI nmII nmIII nmIV E Eq;

```

### D.2.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den ermittelten Koeffizienten

```

% -----
% Errechnen der Geschwindigkeitskonstanten aus den ermittelten
% Koeffizienten
%
% Christian Fischer
% Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
% März 2010
% -----
function [f] = vkoef_AundBzuCohneEO(koef,cA0,cB0)

f = zeros(1,5);

```

```
f(1) = sqrt((abs(koef(1))*abs(koef(3)))/(cA0*cB0)); %Berechnung von k1
f(2) = koef(2)-f(1)*(cA0+cB0);
f(3) = f(1)/f(2);
f(4) = 1/f(3);
f(5) = -f(1)/koef(3);
```

Die numerische Integration als notwendiger Bestandteil der in Abschnitt D.2 dargelegten MATLAB<sup>®</sup>-Routine sowie die Lösung des Differentialgleichungssystems wurde in externe Skripte ausgelagert und ist der Vollständigkeit halber ebenfalls dargestellt.

### D.2.2. Numerische Lösung des Integrals nach Gleichung 3.8

```
% -----
% Numerische Integration nach J. Buhrow
%
% Christian Fischer
% Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
% März 2010
% -----
function [tmpInt] = intE(h,x)

tmpInt = zeros(length(x),1);
for i=1:(length(x)-4)
    tmpInt(i+1) = h/72*(25*x(i)+65*x(i+1)-27*x(i+2)+11*x(i+3)-2*x(i+4));
end
```

### D.2.3. Numerische Lösung des Differentialgleichungssystems

```
% -----
% Lösen des Differentialgleichungssystems
% für die Reaktion A + B <> C
%
% Christian Fischer
% Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
% März 2010
% -----
function c_dot=ode_AundBzuC(t,c,flag,k)

c_dot(1,1)=-k(1)*c(1)*c(2)+k(2)*c(3);
c_dot(2,1)=-k(1)*c(1)*c(2)+k(2)*c(3);
c_dot(3,1)=k(1)*c(1)*c(2)-k(2)*c(3);
```



# Literaturverzeichnis

- [1] K. Issleib, D.-W. Müller, *Chem Ber.* **1959**, *92*, 3165–3181.
- [2] S. T. D. Gough, S. Tripett, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4263–4264.
- [3] T. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 481.
- [4] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429–6433.
- [5] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567–2568.
- [6] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096–2107, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998–2007.
- [7] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.
- [8] A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245–1253.
- [9] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653–2655.
- [10] M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266–6267.
- [11] M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125–10138.
- [12] A. Marinetti, F. Labrue, J.-P. Genet, *Synlett* **1999**, *12*, 1975–1977.
- [13] U. Berens, M. J. Burk, A. Gerlach, W. Hems, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2057–2060, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1981–1984.
- [14] W. Tang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1682–1684, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1612–1614.
- [15] W. Tang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4159–4161.
- [16] W. Tang, D. Liu, X. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 205–207.
- [17] U. Behrens, U. Englert, S. Geyser, J. Runsink, A. Salzer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2100–2109.
- [18] J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Messdaten*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1995**.
- [19] R. Hartmann, P. Chen, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1353–1359.
- [20] D. Steinborn, Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [21] W. Ostwald, *Ann. Naturphilos.* **1910**, *9*, 1–25, (Rede zur Nobelpreisverleihung).
- [22] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401–407.
- [23] R. Noyori, *Asymmetric catalysis in organic synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **1994**.

- [24] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1048–1067.
- [25] H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 2, (Herausgegeben von J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. 10, **2007**, S. 257–293.
- [26] A. Werner, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.
- [27] H. G. deVries, C. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [28] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [29] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* **1966**, 1711–1732.
- [30] J. M. Brown, P. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3040–3048.
- [31] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5952–5954.
- [32] B. McCulloch, J. Halpern, M. R. Thomas, C. R. Landis, *Organometallics* **1990**, *9*, 1392–1395.
- [33] T. Schmidt, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Arrieta, D. Heller, H. Buschmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 3842–3848.
- [34] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469–4471.
- [35] A. Preetz, W. Baumann, C. Fischer, H.-J. Drexler, T. Schmidt, R. Thede, D. Heller, *Organometallics* **2009**, *28*, 3673–3677.
- [36] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746–1754.
- [37] D. Evans, F. E. Michael, J. S. Tedrow, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3534–3543.
- [38] H.-J. Drexler, W. Baumann, T. Schmidt, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1208–1212, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1184–1188.
- [39] M. T. Reetz, A. Meiswinkel, G. Mehler, K. Angermund, M. Graf, W. Thiel, R. Mynott, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10305–10313.
- [40] S. Mori, T. Vreyen, K. Morokuma, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 391–403.
- [41] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993.
- [42] D. E. Koshland Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2468–2472, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2375–2378.
- [43] D. C. Roe, *J. Magn. Res.* **1985**, *63*, 388–391.
- [44] K. Woelk, J. Bargon, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3307–3310.
- [45] M. Haake, J. Natterer, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8688–8691.
- [46] P. M. Kating, P. J. Krusic, D. C. Roe, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10000–10001.



- [47] A. Cusanelli, U. Frey, D. Marek, A. E. Merbach, *Spectroscopy Europe* **1997**, *9*, 22–27.
- [48] J. A. Iggo, D. Shirley, N. D. Tong, *New J. Chem.* **1998**, 1043–1045.
- [49] S. Gaemers, H. Luyten, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Magn. Res. Chem.* **1999**, *37*, 25–30.
- [50] H. G. Niessen, P. Trautner, S. Wiemann, J. Bargon, K. Woelk, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 1259–1266.
- [51] A. Aghmiz, A. Orejón, M. Dieguez, M. D. Miquel-Serrano, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, D. Sinou, G. Laurency, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, *195*, 113–124.
- [52] W. Baumann, S. Mansel, D. Heller, S. Borns, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 701–706.
- [53] S. Mansel, D. Thomas, C. Lefeber, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886–2890.
- [54] DE10202173C2, Gaseinleitungseinsatz sowie Gaseinleitungsapparatur zur Verfolgung von Reaktionen in flüssiger Phase unter Beteiligung gasförmiger Reaktionspartner mittels Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) unter stationären Bedingungen, eingereicht: 17.01.2002, D. Heller, W. Baumann.
- [55] DE10333143.3, Gaseinleitungs- und zirkulationsvorrichtung zur Verfolgung von Reaktionen in flüssiger Phase unter Beteiligung gasförmiger Reaktanden unter Normal- und Hochdruck mittels Kernresonanzspektroskopie (Druck-NMR-Spektroskopie) unter stationären Bedingungen, eingereicht: 17.07.2003, D. Selent, W. Baumann A. Börner.
- [56] D. Selent, W. Baumann, K.-D. Wiese, D. Ortmann, A. Börner, 14<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis *München*, **05.-09. 07. 2004**, p. no. 0044.
- [57] A. Haynes, in *Mechanism in Homogenous Catalysis*, (Herausgegeben von B. Heaton), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. 3, **2005**.
- [58] S. C. van der Slot, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2002**, *20*, 430–441.
- [59] P. C. J. Kramer, A. van Rooy, G. C. Shoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409–2424.
- [60] K. Trukenbrod, Dissertation, Universität Hamburg, **1967**.
- [61] C. Kubis, R. Ludwig, M. Sawall, K. Neymeyr, A. Börner, K.-D. Wiese, D. Hess, R. Franke, D. Selent, *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 287–295.
- [62] D. Heller, H. Neumann, UV-vis-Spektroskopie mit einer Tauchoptrode - Vorteile und Möglichkeiten, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1998**, *11*, 1168–1174.
- [63] K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pretzschner, K. Scherzer, H.-J. Tiller, *Chemische Kinetik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1982**.
- [64] J. F. Eccleston, in *Spectrophotometry & spectrofluorimetry*, (Herausgegeben von D. A. Harris, C. L. Bashford), IRS Press Limited, **1987**.

- [65] K. A. Connors, *Chemical Kinetics - The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft, **1990**.
- [66] C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, S. Peitz, U. Rosenthal, D. Heller, *Catal. Today* **2009**, DOI: 10.1016/j.cattod.2009.10.011.
- [67] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 892–906.
- [68] E. R. Malinowski, *Factor analysis in chemistry*, Wiley, New York, **2002**.
- [69] Y. Zeng, M. Garland, *Anal. Chim. Acta* **1998**, 359, 303–310.
- [70] C. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3939–3943, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 41, 3785–3789.
- [71] W. Chew, E. Widjaja, M. Garland, *Organometallics* **2002**, 21, 1982–1990.
- [72] E. Widjaja, C. Li, M. Garland, *Organometallics* **2002**, 21, 1991–1997.
- [73] C. Li, E. Wadjaja, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5540–5548.
- [74] E. Widjaja, C. Z. Li, W. Chew, M. Garland, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4499–4507.
- [75] C. Li, E. Widjaja, M. Garland, *J. Catal.* **2003**, 213, 126–134.
- [76] C. Li, L. Guo, M. Garland, *Organometallics* **2004**, 23, 2201–2204.
- [77] E. Widjaja, C. Li, M. Garland, *J. Catal.* **2004**, 223, 278–289.
- [78] K. Neymeyr, M. Sawall, D. Hess, *J. Chemometrics* **2009**, DOI: 10.1002/cem.1273.
- [79] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 95–101.
- [80] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 257–264.
- [81] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 1133–1139.
- [82] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1986**, 33, 943–951.
- [83] H. Brunner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. I & II, (Herausgegeben von B. Cornils, W. A. Hermann), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. 2.2, 2. Aufl., **2002**, S. 195–212.
- [84] D. Heller, A. de Vries, J. de Vries, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 3, (Herausgegeben von J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. 44, **2007**, S. 1483–1516.
- [85] W. Braun, A. Salzer, H. Drexler, A. Spannenberg, D. Heller, *Dalton Trans.* **2003**, 1606–1613.
- [86] H. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 89–102.
- [87] A. Börner, D. Heller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 223–225.
- [88] D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem Ber.* **1996**, 129, 85–89.
- [89] D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575–581.

- [90] D. Heller, H.-J. Drexler, J. You, W. Baumann, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5196–5202.
- [91] A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445–1451.
- [92] A. Preetz, Dissertation, Universität Rostock, **2009**.
- [93] D. Heller, Habilitationsschrift, Universität Greifswald, **1998**.
- [94] H. Mauser, *Formale Kinetik*, Experimentelle Methoden der Physik und Chemie, Bertelsmann Universitätsverlag, **1974**.
- [95] H.-H. Perkampus, R. Kaufmann, *Kinetische Analyse mit Hilfe der UV-VIS-Spektrometrie*, (Hrsg.: C. Bliefert, J. Kwiatkowski), Verlag Chemie GmbH Weinheim, **1991**.
- [96] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 321–322.
- [97] Y. Sun, J. Wang, C. LeBlond, R. N. Landau, J. Laquidara, J. R. Sowa Jr., D. G. Blackmond, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, *115*, 495–502.
- [98] Y. Sun, R. N. Landau, J. Wang, C. LeBlond, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1348–1353.
- [99] E. Guggenheim, *Philos. Mag.* **1926**, *2*, 538–543.
- [100] A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie GmbH Weinheim, **1964**.
- [101] A. Preetz, C. Fischer, C. Kohrt, D. Heller, Publikation in Vorbereitung.
- [102] R. R. Shrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089–3091.
- [103] J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055–8057.
- [104] J. Halpern, A. S. C. Chan, D. P. Riley, J. J. Pluth, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 16–25.
- [105] C. R. Landis, J. Halpern, *Organometallics* **1983**, *2*, 840–842.
- [106] E. T. Singewald, C. S. Slone, C. L. Stern, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3048–3056.
- [107] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L477–L479.
- [108] E. I. Klabunowski, Y. T. Struchkov, A. A. Voloboev, A. I. Yanovsky, V. A. Pavlov, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 217–243.
- [109] R. Kuwano, M. Kashiwabara, K. Saito, T. Ito, K. Kaneda, Y. Ito, *Tetrahedron Asymmetry* **2006**, *17*, 521–535.
- [110] K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91–96.
- [111] G. Zhu, Z. Chen, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6907–6910.
- [112] J. Holz, A. Kless, S. Borns, S. Trinkhaus, R. Selke, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1973–1988.

- [113] M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375–9376.
- [114] M. J. Burk, C. S. Kalberg, A. Pizzano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345–4353.
- [115] D. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814–817, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 777–780.
- [116] J. M. Townsend, J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 269–271.
- [117] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519–1529.
- [118] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *P. Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2769.
- [119] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895–904.
- [120] D. Rivillo, H. Gulyás, J. Bnet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7385–7388, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247–7250.
- [121] W. Zhang, Y. Chi, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1278–1290.
- [122] A. Preetz, H.-J. Drexler, S. Schulz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.03.017.
- [123] H.-J. Drexler, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2139–2150.
- [124] P. Marcazzan, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2003**, *22*, 1177–1179.
- [125] M. Schwarze, J.-S. Milano-Brusco, V. Stempel, T. Hamerla, S. Wille, C. Fischer, W. Baumann, W. Arlt, R. Schomäcker, **2009**, zur Publikation eingereicht.
- [126] W. Baumann, in *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis*, A. Börner, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. XIII.1, **2008**, S. 1407–1432.
- [127] W. Baumann, Habilitationsschrift, Universität Rostock, **2007**.
- [128] J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721–736.
- [129] www.hnp-mikrosysteme.de.
- [130] K. A. Connors, *Binding Constants - The Measurement of Molecular Complex Stability*, John Wiley & Sons, Inc., **1987**.
- [131] J. Polster, H. Lachmann, *Spectrometric Titrations - Analysis of Chemical Equilibria*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1989**.
- [132] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [133] R. L. Scott, *Rec. Trav. Chim.* **1965**, *75*, 787.
- [134] G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 660–672.
- [135] The Mathworks Inc., MATLAB<sup>®</sup>, R2008B.
- [136] R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie-Verlag Berlin, **1988**.

- [137] J. W. Moore, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons, Inc., **1981**.
- [138] J. Buhrow, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Greifswald.
- [139] T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463–4469.
- [140] T. Beweries, Dissertation, Universität Rostock, **2008**.
- [141] D. Thomas, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 2096–2102.
- [142] J. A. Waters, H. E. Clements, *Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 174–176.
- [143] W. Krauss, W. Gestrich, *Chemie Technik* **1977**, *6*, 513–516.
- [144] D. Heller, D. Bilda, *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *11*, 928–930.
- [145] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 203–207.
- [146] W. Baumann, A. Ohff, M. Ebener, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 454–460, Korrektur: *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1239.
- [147] V. Gutman, *Chemtech* **1977**, 255–263.
- [148] V. Gutman, *Elektrochim. Acta* **1976**, *21*, 661–670.
- [149] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, *27*, 2918–2921.
- [150] T. Schmidt, Dissertation, Universität Rostock, **2008**.
- [151] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183–7194.
- [152] I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10486–10487.
- [153] I. D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268–5276.
- [154] I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633–644.
- [155] I. R. Butler, W. R. Cullen, B. E. Mann, C. R. Nurse, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C47–C50.
- [156] T. Yamagatta, K. Tani, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 466–468.
- [157] A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979–1982.
- [158] H.-H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Hohnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 325–331.
- [159] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145–1147, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1124–1126.

- [160] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364–1366, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1341–1343.
- [161] G. Will, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 984–995, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 950–961.
- [162] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445–1447.
- [163] H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. D. Fryzuk, J. B. Love, W. W. Seidel, A. Albinati, T. F. Koetzle, W. T. Klooster, S. A. Mason, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523–528.
- [164] I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Chem. Commun.* **2009**, *48*, 7447–7464.
- [165] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, Kap. 16.1, **2003**, S. 541–546.
- [166] W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, P25–P26.
- [167] B. Ilmayer, R. S. Nyholm, *Naturwissenschaften* **1969**, *56*, 415–416, Korrektur: *Naturwissenschaften* **1969**, *56*, 636–637.
- [168] DE102005037649.5, Homogene katalytische Hydrierung, eingereicht: 05.08.2005, A. Preetz, D. Heller, H.-J. Drexler.
- [169] D. Liu, X. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 646–649.
- [170] S. Feldgus, C. R. Landis, *Organometallics* **2001**, *20*, 2374–2386.
- [171] S. Feldgus, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12714–12727.
- [172] C. R. Landis, S. Feldgus, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2985–2988, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2863–2866.
- [173] C. R. Landis, P. Hilfenhaus, S. Feldgus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8741–8754.
- [174] J. M. Brown, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 3, (Herausgegeben von J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Kap. 31, **2007**, S. 1073–1103.
- [175] J. M. Brown, P. A. Chaloner, D. Parker, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 355.
- [176] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [177] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711–1732.
- [178] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2660–2664.
- [179] R. R. Shrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2143.
- [180] S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder, in *Technique Of Inorganic Chemistry, Vol. VII*, (Herausgegeben von H. B. Jonassen, A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, Kap. 5, **1968**, S. 119–149.
- [181] A. Salzer, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, (Herausgegeben von W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Kap. 2, **1996**, S. 8–28.



- [182] S. Funahashi, S. Adachi, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, *46*, 479–483.
- [183] G. E. Mieling, H. L. Pardue, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1333–1337.
- [184] R. Benn, A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 895–902.
- [185] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301–315.
- [186] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 - Programm for the Solution of Crystal Structures, *Techn. Ber.*, Universität Göttingen, **1997**.
- [187] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 - Programm for the Refinement of Crystal Structures, *Techn. Ber.*, Universität Göttingen, **1997**.





# Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 21. September 2010

Christian Fischer



## Curriculum vitae und Publikationsliste

### Persönliche Informationen

Name: Christian Fischer  
 Datum & Geburtsort: 07.03.1980 in Wismar, Deutschland

### Ausbildung

seit Oktober 2006	Doktorarbeit im Graduiertenkolleg 1213 „Neue Methoden in Nachhaltigkeit, Katalyse und Technik“, betreut von PD Dr. Detlef Heller, Universität Rostock
Okt 2000 - Jun 2006	Studium: Lehramt für Gymnasien and der Universität Rostock, Fächer: Biologie & Chemie, <i>Abschluss</i> : 1. Staatsexamen
Okt 1999 - Jun 2000	Studium: Lehramt für Gymnasien and der Humboldt-Universität Berlin, Fächer: Mathematik & Chemie
Sep 1992 - Jun 1998	Helene-Weigel Gymnasium in Wismar, Abitur
Sep 1989 - Aug 1992	Orientierungsstufe „15. POS“ in Wismar
Sep 1987 - Aug 1990	Grundschule „16. POS“ in Wismar
Sep 1986 - Aug 1987	Grundschule „Friedensschule“ in Wismar

### Praktische Erfahrungen

Okt 2006 - Apr 2010	Mitglied der Arbeitsgruppe von PD Dr. Detlef Heller
Feb 2004 - Okt 2004	Staatsexamensarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Popowski

### Publikationen

- C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Today* **2009**, im Druck, DOI: 10.1016/j.cattod.2009.10.011.
- A. Preetz, W. Baumann, C. Fischer, H.-J. Drexler, T. Schmidt, R. Thede, D. Heller, *Organometallics* **2009**, 28, 3673-3677.
- T. Beweries, C. Fischer, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4463-4469.
- P. Arndt, V. V. Burlakov, C. Fischer, D. Heller, M. Klahn, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1452-1454.
- A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1979-1982.
- A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1445-1451.

### Fachvorträge

---

- C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, U. Rosenthal, D. Heller, *12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, 21.-22. Oktober **2009** in Oldenburg: „In situ UV-vis-spectroscopy for kinetic and mechanistic investigations in homogeneous catalysis“.
- C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, U. Rosenthal, D. Heller *3rd International Congress on Operando Spectroscopy* 19.-23. April **2009** in Rostock/Warnemünde: „Kinetic and mechanistic investigations on rhodium complexes using operando UV-vis-spectroscopy“.
- C. Fischer, D. Heller *4. Symposium des Graduiertenkolleg 1213* am 07. Oktober **2008** in Rostock: „UV-vis-spectroscopy in homogeneous catalysis“.
- C. Fischer, D. Heller *3. Colloquium Optische Spektrometrie* 12.-13. November **2007** in Berlin: „UV-vis-Spektroskopie als Untersuchungsmethode in der homogenen Katalyse“.
- C. Fischer, D. Heller *3. Symposium des Graduiertenkolleg 1213* am 07. September **2007** in Rostock: „UV-vis-Spectroscopic Investigations in Homogeneous Catalysis“.

### Poster

---

- C. Fischer, A. Preetz, H.-J. Drexler, D. Heller, *42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker* vom 11.-13. März **2009** in Weimar: „operando UV-vis-Spektroskopie als Untersuchungsmethode für mechanistische und kinetische Aspekte in der homogenen Katalyse“.
- C. Fischer, A. Preetz, H.-J. Drexler, D. Heller, *11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium* vom 24.-26. September **2008** in Warberg: „UV-vis-Spectroscopic Investigations in Homogeneous Catalysis“.
- C. Fischer, A. Preetz, H.-J. Drexler, D. Heller, *14. International Congress on Catalysis (ICC)* vom 13.-19. Juli **2008** in Seoul, Korea: „UV-vis-Spectroscopic Investigations in Homogeneous Catalysis“.
- C. Fischer, D. Heller, *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker* vom 27.-29. Februar **2008** in Weimar: „UV-vis-Spektroskopie als quantitative Untersuchungsmethode in der homogenen Katalyse“.